

# **Sistemas nanoestructurados emisores de luz basados en el dopado con tierra rara para aplicaciones integradas fotónicas en infrarrojo y visible**

Memoria presentada para optar al grado de Doctor por:

**Iván Camps Balabanov**

---

Tesis Dirigida por:

Dra. Rosalía Serna Galán

---

Tutor: Dr. Daniel Jaque García

Programa de Doctorado en Física de la Luz y de la Materia

Departamento de Física de Materiales – Facultad de Ciencias

Universidad Autónoma de Madrid



FACULTAD DE  
CIENCIAS  
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID



Tesis realizada en el Grupo de Procesado por Láser

Instituto de Óptica “Daza de Valdés”

Consejo Superior de Investigaciones Científicas

Madrid. Mayo 2017



*A mis padres  
y a Rusy*





*The only difference between  
screwing around and science  
is writing it down.*  
*Alex Jason*



## Índice

---

Resumen.....	9
Abstract .....	10
1. Introducción .....	11
1.1. Dispositivos luminiscentes. LEDs.....	12
1.2. Estado del arte de fósforos para LEDs.....	16
1.3. Estado del arte de los fósforos de oxi-nitruro.....	19
1.4. Emisión IR de TR. Er como modelo de emisión de transiciones intra-4f. ....	22
1.5. Objetivo Tesis .....	22
1.6. Referencias.....	23
2. Detalles Experimentales.....	27
2.1. Selección de materiales: óxidos, nitruros, oxi-nitruros, y tierras raras. ....	28
2.2. Diseño y estructuración. Láminas delgadas y tratamientos post-depósito. ....	31
2.3. Caracterizaciones Químicas. ....	36
2.3.1. Espectroscopía Raman .....	36
2.3.2. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS).....	36
2.3.3. Espectrometría de retrodispersión de Rutherford (RBS).....	37
2.4. Caracterizaciones Ópticas .....	38
2.4.1. Elipsometría .....	38
2.4.2. Espectrofotometría UV-Vis-NIR.....	39
2.4.3. Luminiscencia .....	41
2.4.4. Fotoluminiscencia ( <i>Photoluminescence</i> , PL) .....	42
2.4.5. Fluorimetría. Excitación & Emisión. ....	44
2.4.6. Catodoluminiscencia ( <i>Cathodoluminescence</i> , CL).....	45
2.4.7. Electroluminiscencia ( <i>Electroluminescence</i> , EL).....	46
2.4.8. Tratamientos Post-depósito.....	46
2.4.8.1. Térmicos .....	46
2.4.8.2. Tratamiento por láser ( <i>Laser Annealing</i> ).....	47
3. Resultados .....	51
Parte I: Emisión de luz en sistemas nanoparticulados de TiO <sub>2</sub> : Xerogeles.....	52
3.1. TiO <sub>2</sub> dopados con Er y Eu .....	53
3.1.1. Sol-Gel y Xerogeles.....	54

## Índice

3.1.2.	Propiedades Químicas: Raman. ....	54
3.1.3.	Propiedades Ópticas: UV-Vis.....	56
3.1.4.	Rendimiento Óptico: PL, TV .....	61
3.1.4.1.	Emisiones en el Infrarrojo .....	61
3.1.4.2.	Emisiones en el Visible .....	66
3.1.5.	Láminas "delgadas" depositadas por MAPLE.....	68
3.1.5.1.	Propiedades Ópticas. <i>Bandgap</i> . ....	68
3.1.5.2.	Propiedades Ópticas. Índice de Refracción.....	72
3.1.5.3.	Rendimiento Óptico. Fotoluminiscencia.....	74
Parte II: Emisión de luz en sistemas de láminas delgadas de oxi-nitruros.....		79
3.2.	$\text{Al}_2\text{O}_3$ dopados con Eu, Tb, Tm.....	80
3.2.1.	Estructuras $\text{Al}_2\text{O}_3$ :Eu .....	82
3.2.2.	Estructuras RGB.....	99
3.2.3.	$\text{Al}_2\text{O}_3$ co-dopados con (Si,Bi).....	102
3.3.	$\text{Si}_3\text{N}_4$ :Eu .....	109
3.3.1.	Multicapas nanoestructuradas de $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . ....	112
3.4.	SiAlON dopado con Er, Eu .....	116
3.4.1.	SiAlON referencia .....	117
3.4.2.	SiAlON:Er .....	123
3.4.3.	SiAlON:Eu .....	130
3.4.4.	SiAlON co- dopados con Si, Al .....	145
4.	Conclusiones.....	149
5.	Contribución Científica.....	151

## Resumen

Actualmente el avance de la tecnología en dispositivos tanto de iluminación (LEDs) como para transferencia de energía mediante fotones, requiere el estudio detallado de los procesos físicos y las propiedades químicas de los componentes. Para poder desarrollar nuevos materiales o sistemas luminiscentes que aprovechen con la mayor eficiencia posible la energía implicada es necesario mejorar los sistemas, materiales y/o los procesos disponibles en la actualidad. Una aproximación muy prometedora es hacer uso de sistemas nanoestructurados, ya sea en forma de polvos cristalinos o láminas delgadas, debido a que se puede tener un control y diseño en la nanoescala de cada uno de los componentes, elevando la eficiencia desde el uso de materia prima hasta su rendimiento específico. En este trabajo presentamos un extenso estudio de las propiedades de tres materiales:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiAlON}$ , implementados como matrices; y el rendimiento óptico de elementos luminiscentes de tierras raras (TR) incluidos en ellas:  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$ . En la primera parte se abarcarán las caracterizaciones de materiales en forma de xerogeles de  $\text{TiO}_2$  dopados con Er y Eu, como sensores ópticos de cristalinidad y sistemas altamente eficientes de emisión de luz en el rango espectral del infrarrojo cercano (NIR) y del visible (Vis), respectivamente. Y en una segunda parte se expondrán los estudios de sistemas luminiscentes de láminas delgadas compuestas por multicapas de semiconductores dopados con tierras raras, altamente compatibles con las presentes tecnologías basadas en Si. Entre los sistemas que se diseñaron y fabricaron para esta tesis caben destacar las nanoestructuras de multicapas de láminas de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Eu}$  que en función de la concentración volumétrica del Eu se pudieron obtener desde emisiones de luz blanca en forma de banda ancha hasta emisiones en el rojo en forma de picos discretos; láminas de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Eu:Tb:Tm}$ , denominadas RGB, que combinan las emisiones individuales de cada TR en una región específica del espectro visible en forma de picos discretos, éstos una vez integrados producen luz blanca con propiedades cromáticas ajustables; y finalmente, láminas de  $\text{SiAlON:Eu}$  que presentan emisiones de luz blanca en forma de banda ancha abarcando la mayoría del espectro visible y cuyas propiedades cromáticas son ajustables en función de la concentración de los iones de Eu.

## Abstract

Currently the advance of technology in devices for both lighting (LEDs) and energy transfer involving photons, requires detailed study of the physical processes and chemical properties of the components. In order to enable the development of new materials or luminescent systems that take advantage of the greater possible efficiency of the energy involved is necessary to improve the systems or processes available nowadays. A promising approach is the use of nanostructured systems, either in the form of crystalline powders or thin films, because it is possible to have a control and design at the nanoscale of each of the components, increasing the efficiency from the use of the raw material to its specific performance. In this work we present an extensive study of the properties of three materials:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiAlON}$ , implemented as matrices; and the optical performance of rare earth (RE) luminescent elements:  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$ . In the first part it will be presented the characterization of materials in the form of  $\text{TiO}_2$  xerogels doped with Er and Eu as optical sensor of the crystallinity and highly efficient systems of light emission in the near infrared spectral range (NIR) and visible (Vis), respectively. And the second part is based on luminescent thin-film systems composed of rare earth doped semiconductor multilayers, highly compatible with the current Si-based technologies. Among the systems that were designed and manufactured for this thesis are the multilayer nanostructures of thin films of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Eu}$  that depending on the volumetric concentration of Eu we were able to obtain white light emissions in the form of broadband down to emissions in the red composed by discrete peaks; thin films of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Eu:Tb:Tm}$ , called RGB, which by the combination of the individual emissions of each RE in a specific region of the visible spectrum in the form of discrete peaks; once these were integrated we were able to achieve white light with adjustable chromatic properties; and finally, thin films of  $\text{SiAlON:Eu}$  that exhibited white light emissions in the form of broadband, covering most of the visible spectrum and the color properties are adjustable as a function of the Eu concentration.

# **1. Introducción**

### 1.1. Dispositivos luminiscentes. LEDs.

La luz se encuentra virtualmente en todos los sitios y en una gran variedad de formas, tantas como las que podamos requerir o utilizar. La demanda energética de la creciente población incentiva la búsqueda de más y mejores tecnologías enfocadas a maximizar los recursos, desde desarrollar nuevos materiales hasta miniaturizar los sistemas tecnológicos mediante el uso de la nanociencia y nanotecnología. En años recientes se ha visto el crecimiento exponencial del número de temas que abordan y centran la investigación, desarrollo e implementación de tecnologías basadas en la luz. Un ejemplo destacado es el caso de los dispositivos emisores de luz, conocidos como LEDs que provienen del acrónimo del inglés de *Light Emitting Diode* (o *Device*).

Históricamente el fenómeno de luminiscencia eléctricamente estimulada observado por H. J. Round data desde 1907,<sup>1</sup> cuando hizo pasar corriente a través de un cristal de carburo de silicio. Sin embargo, el primer LED práctico en el visible se atribuye a N. Holonyak en 1962;<sup>2</sup> y ya a partir de 1970 había disponibles LEDs comerciales con emisiones en torno de verde, amarillo, ámbar, rojo, que fueron extensamente usados en aplicaciones de señalización y visualización. Un paso importante en el avance de los LEDs ocurrió en 1994 cuando Nakamura *et al.*<sup>3</sup> desarrollaron el LED azul basado en nitruro de galio (GaN), abriendo la posibilidad de generar luz blanca a partir de un semiconductor. La luz blanca se puede obtener por dos métodos generales: *i*) mezclando LEDs rojo-verde-azul que en su combinación abarcan el rango espectral visible, o *ii*) agregando una capa de un material fosforescente sobre un LED azul para modificar la respuesta espectral (conocido en inglés como *phosphor-converted white light-emitting diode*, pc-WLED). Así, en 1996 la empresa Nichia fabricó un LED de luz blanca compuesto en su base por un LED azul de nitruro de indio-galio (InGaN) recubierto con un fósforo<sup>a</sup> amarillo hecho de un material cristalino tipo granate compuesto de itrio-aluminio, mejor conocido por su acrónimo en inglés: *yttrium aluminium garnet*, YAG, con una estequiometría  $Y_3Al_5O_{12}:Ce$  (dopado con cerio, YAG:Ce).<sup>4</sup> Una propiedad que generó alto interés en la innovación de los LEDs era la eficiencia lumínica que éstos podían alcanzar, por ejemplo la eficiencia de las lámparas fluorescentes de vapor de mercurio tienen un límite cercano a 90 lm/W debido a su predominante emisión en el infrarrojo,<sup>5</sup> contra las recientes eficiencias alcanzadas por los LEDs de hasta 265 lm/W.<sup>6</sup> En la figura 1.1 se muestra la evolución de la eficiencia de distintos dispositivos clásicos utilizados en la industria de la iluminación y el notorio incremento de la eficiencia de los LEDs en años recientes.

Con la introducción comercial de los LEDs se transformó inmediatamente la tecnología de iluminación, decorativa, exterior e interior, en tránsito y señalización. Lo anterior ha sido posible gracias a diversos factores tales como la alta eficiencia luminosa, robustez, larga vida útil, índice de reproducción cromática y alta fiabilidad, y por ello hemos visto que gradualmente se han convertido en claros candidatos para reemplazar las fuentes de luz tradicionales.<sup>7</sup> Para cualquier LED una característica crítica es el control sobre la precisión, calidad y estabilidad del color, la cual usualmente depende de la estructura y composición química del dispositivo. Para ello se han establecido parámetros de estandarización para comparar las emisiones entre dispositivos de emisión de luz blanca, como es el caso del diagrama cromático CIE-1931,<sup>8</sup> la temperatura de color correlacionada (*correlated color*

---

<sup>a</sup>Por fósforo se entiende como material que exhibe el fenómeno de luminiscencia.



*temperature*, CCT)<sup>9</sup> y el índice de reproducción cromática (*color rendering index*, CRI). En la figura 1.2(a) se presenta un ejemplo de un diagrama cromático  $x$ - $y$  CIE-1931 que es la distribución espectral asociada a tres colores fundamentales (rojo-verde-azul) y la distribución CCT de la emisión de un cuerpo negro perfecto (*Planckian locus*), de aquí que se adopten en los dispositivos comerciales los términos de “luz cálida”  $\approx 3000$  K asociados a los blancos amarillentos y “luz fría”  $\approx 6500$  K a blancos azulados. El CRI se relaciona con la capacidad de un LED de “reproducir” los colores verdaderos de algún objeto iluminado.<sup>10</sup> La figura 1.2(b) muestra la sensibilidad espectral de las células fotosensibles del ojo, conocidas como células conos.<sup>11</sup>

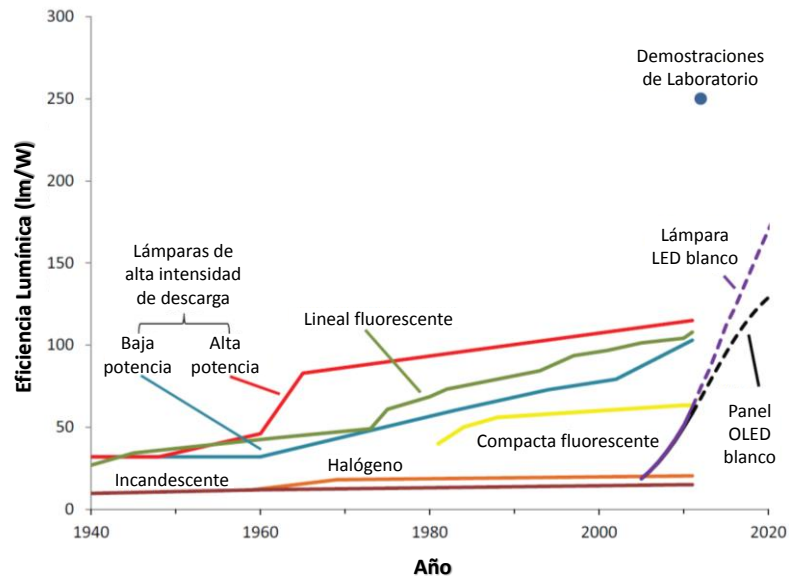


Figura 1.1. Progreso de la eficiencia de iluminación de distintas fuentes con el tiempo.<sup>5</sup>

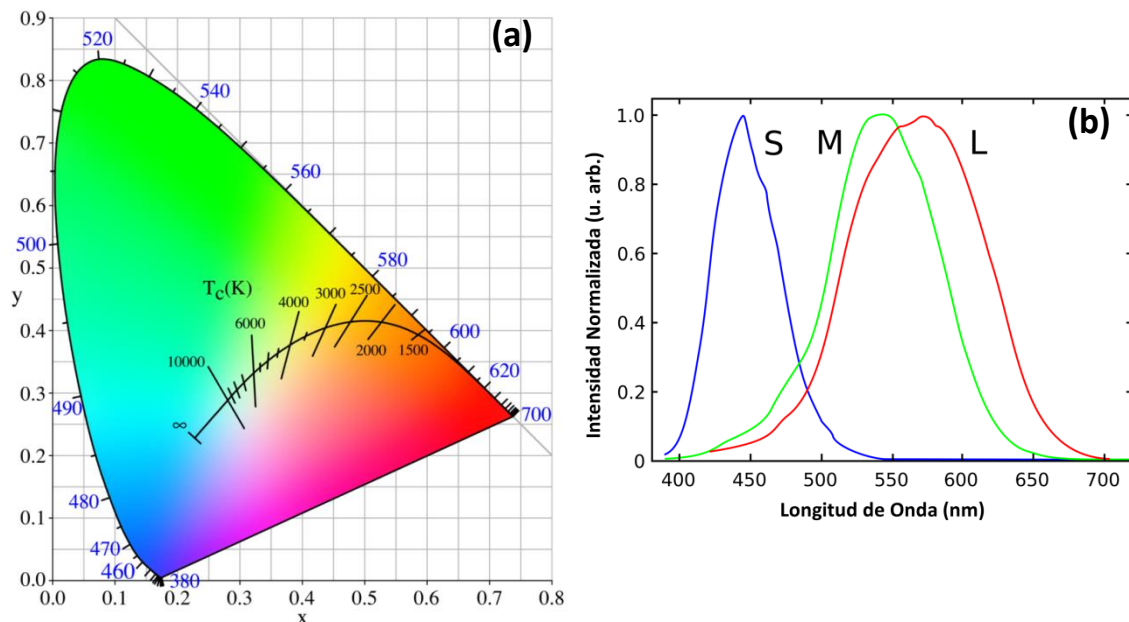
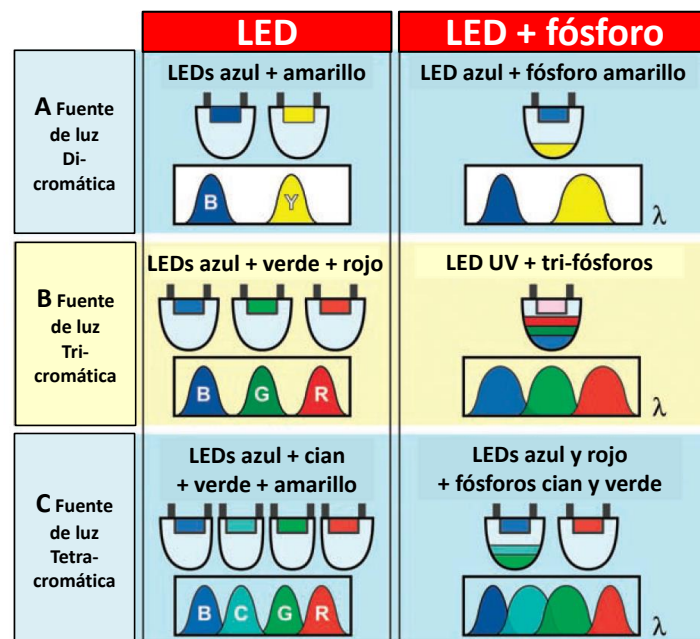


Figura 1.2. (a) Diagrama de distribución cromática CIE-1931 del rango visible, la línea indica la evolución con la temperatura de un emisor perfecto de cuerpo negro (Planckian locus), y las temperaturas a las que son asociadas. (b) Distribución espectral de la sensibilidad de las “células cono” del ojo humano, la nomenclatura se relaciona con el rango espectral en el que son más activos: longitudes de onda cortas (S, *small*), medias (M, *medium*), largas (L, *large*).

El color y la temperatura inicialmente no aparentan tener una relación entre sí, sin embargo esta relación proviene del emisor de cuerpo negro de Planck: al ir incrementando la temperatura éste comienza a emitir un color rojo, posteriormente, anaranjado, blanco amarillento, blanco y finalmente azulado. Por ello, se define como temperatura de color a la correspondiente temperatura del emisor perfecto de cuerpo negro a la que emite su correspondiente color de luz.

En la iluminación de estado sólido (*solid-state lighting*, SSL), existen tres tipos generales de aproximaciones para crear dispositivos de luz blanca, en la figura 1.3 se esquematizan de manera simplificada: A) dicrómicos, B) tricrómicos y C) tetracrómicos.<sup>12</sup> Cada enfoque difiere en términos de su eficiencia lumínica (que es el flujo luminoso o potencia de salida de luz visible por unidad de potencia eléctrica de entrada), estabilidad de color y capacidad de reproducir el color de los objetos (CRI).



**Figura 1.3.** Esquemas de los distintos enfoque generales para producir fuentes de luz blanca: basados enteramente por LEDs o mezclando LEDs con fósforos.<sup>12</sup>

Se sabe que existen situaciones de compromiso fundamentalmente entre la reproducción del color y la eficacia de radiación (flujo luminoso por unidad de potencia óptica). Por ejemplo, las fuentes dicromáticas tienen la más alta eficacia de radiación, tan alta como 425 lm/W, pero reproducen pobremente los colores de los objetos, es decir tienen bajo CRI. Mientras que las fuentes tetracromáticas pueden tener el más alto CRI pero más la baja eficacia. Las fuentes tricromáticas presentan un bien compromiso con valores relativamente altos de CRI y con eficiencias de en torno a 300 lm/W.<sup>12</sup>

Cabe mencionar aquí que existe un nuevo método de iluminación, basado en puntos cuánticos dopados con cadmio (*cadmium-containing quantum dots*, Cd-QD) con características fluorescentes excepcionales, pero debido a la toxicidad del cadmio se ha puesto en duda su utilidad para comercialización masiva.<sup>13</sup> Más recientemente se han publicado trabajos de LEDs basados en puntos cuánticos con alto CRI sin la necesidad de utilizar particularmente el Cd.<sup>14</sup>

En la actualidad las fuentes de luz blanca LED (*white*-LED, WLED) que combinan un LED azul con un fósforo amarillo presentan un bajo CRI debido a la deficiencia en la componente de luz roja, por ejemplo el conocido YAG:Ce que suele tener una emisión CCT en torno a 7750 K, que produce un color frío de blanco azulado que suele ser poco atractivo para uso doméstico. Por otra parte, los LEDs UV que combinan tri- o tetra- fósforos suelen ser complicados de integrar o costosos de producir y el CCT puede variar con la potencia eléctrica<sup>12</sup>. Por ello uno de los objetivos fundamentales de la investigación actual en LEDs ha sido el desarrollar materiales de fósforos únicos o simples, con emisiones de iones de tierras raras. Esto ha llevado a estudiar matrices inorgánicas tales como fluoruros, fosfatos, silicatos, aluminatos y nitruros/oxinitruros, debido a que tienen excelentes estabildades químicas y optimas propiedades físicas, entre otros.<sup>15</sup> Sin embargo, sólo existe a disposición un número limitado de materiales posibles para su uso como fósforos que puedan ser adecuados para la conversión de longitudes de onda (UV o azul a visible), debido a los siguientes factores:<sup>16</sup> *i*) es necesario hacer coincidir el espectro de excitación del fósforo para lograr la emisión blanca esperada; *ii*) hay que alcanzar suficiente eficiencia lumínica con una alta eficiencia cuántica a las temperaturas de trabajo; *iii*) es preciso controlar las temperaturas a las que ocurre la desactivación de la luminiscencia (*quenching*); *iv*) hay que mantener la estabilidad química, temperatura e irradiación durante la operación de los dispositivos; *v*) finalmente se tiene que optimizar su fabricación, logrando una morfología uniforme, eliminando riesgos y consiguiendo costes de producción razonables.<sup>17,18</sup>

Lo anterior ha conllevado a diseñar y desarrollar nuevos fósforos para LEDs mediante el control de su fotoluminiscencia (*photoluminescence*, PL), teniendo en consideración<sup>16</sup>: *i*) Selección de una estructura o matriz particular, que en la mayoría de los casos suele tener un alto grado de cristalinidad, ya que se ha visto que influye en la distribución espectral de la emisión de luz. Por ejemplo la PL del Ce<sup>3+</sup> tiende a presentar emisiones hacia mayores de longitudes de onda en ciertas estructuras cristalinas como el granate YAG,<sup>19</sup> o el Eu<sup>2+</sup> en Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>.<sup>20</sup> *ii*) Además del punto anterior, se ha trabajado en la modificación de la composición química del fósforo que se ha mostrado que puede tener una fuerte influencia en la PL,<sup>21</sup> esto se ha visto en CaSrSiO<sub>4</sub>:Ce<sup>3+</sup>,<sup>22</sup> y en Sr<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu<sup>2+</sup> / CaAlSiN<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup>.<sup>23</sup> *iii*) Acoplado con aditamentos que puedan funcionar como “activadores” de la luminiscencia, como el caso de Lin *et al.*<sup>24</sup> que logró cambiar la valencia del Eu en CaGdAlO<sub>4</sub> mediante el reemplazo de Al<sup>3+</sup>-Gd<sup>3+</sup> por Si<sup>4+</sup>-Ca<sup>2+</sup>, con la producción de una gran gama de colores sintonizables para distintas aplicaciones. *iv*) Diseñar procesos de transferencia de energía de una forma eficaz para sintonizar la fotoluminiscencia. Por ejemplo, distintos activadores acoplados mediante interacciones entre iones como Eu<sup>2+</sup>-Mn<sup>2+</sup>, Ce<sup>3+</sup>-Mn<sup>2+</sup>, Eu<sup>2+</sup>-Ce<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup>-Tb<sup>3+</sup>, Eu<sup>2+</sup>-Tb<sup>3+</sup>-Mn<sup>2+</sup>.<sup>25,26</sup>

Las estrategias descritas han conseguido la mejora de los fósforos disponibles en la actualidad, pero el campo de investigación sigue siendo muy activo tal y como lo demuestran el abundante número de publicaciones que siguen apareciendo. A continuación se expone brevemente el estado del arte de los fósforos para LEDs y se explica la naturaleza del material escogido para la presente investigación, en lo que se refiere a emisión de luz en el visible.

## 1.2. Estado del arte de fósforos para LEDs

Los fósforos para LEDs usualmente se componen de un agregado luminiscente incluido en una matriz adecuada. Hasta la fecha hay una gran variedad de fósforos que han demostrado ser estupendo candidatos en dispositivos integrados de LEDs, y éstos pueden ir desde los óxidos (silicatos, aluminatos, fosfatos, y similares), sulfuros/oxisulfuros, fluoruros/oxifluoruros y nitruros/oxinitruros.

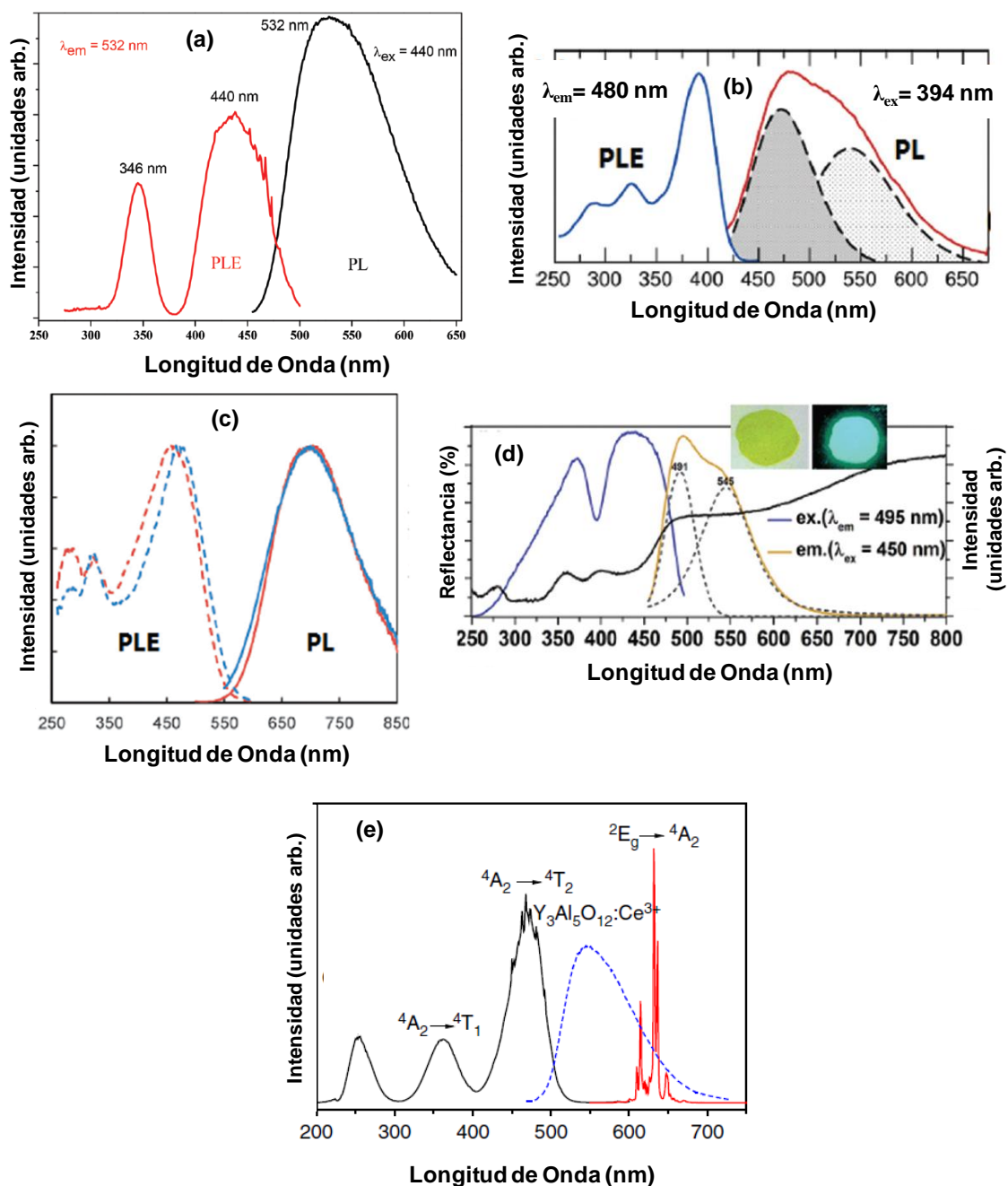
**Aluminatos.** Posiblemente el fósforo más conocido y extensamente utilizado sea el  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  dopado con  $\text{Ce}^{3+}$  (YAG:Ce).<sup>27</sup> (Ejemplo Figura 1.4(a))

**Silicatos.** Uno de los fósforos más estudiados y ampliamente utilizados, suelen estar compuestos por  $(\text{A,B})_2\text{SiO}_4$  (A, B = Ca, Sr, Ba), como  $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{SiO}_4:\text{Ce}^{3+}$ ,<sup>28</sup> también debido a que el  $\alpha\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$  tiene una estructura similar al  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4$  pueden solución sólida con el Ba para formar  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{2-x}\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ .<sup>29</sup> (Ejemplo Figura 1.4(b))

**Fosfatos.** El más conocido es el fósforo tipo-apatita  $(\text{Sr,Ca})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ , que han sido previamente utilizados en la industria de la iluminación y los *displays*,<sup>30</sup> un principal inconveniente es su emisión hacia el azul que los suele hacer incompatibles con los LEDs azules de excitación, limitando la posibilidad sólo a los LEDs UV. (Ejemplos Figura 1.4(c))

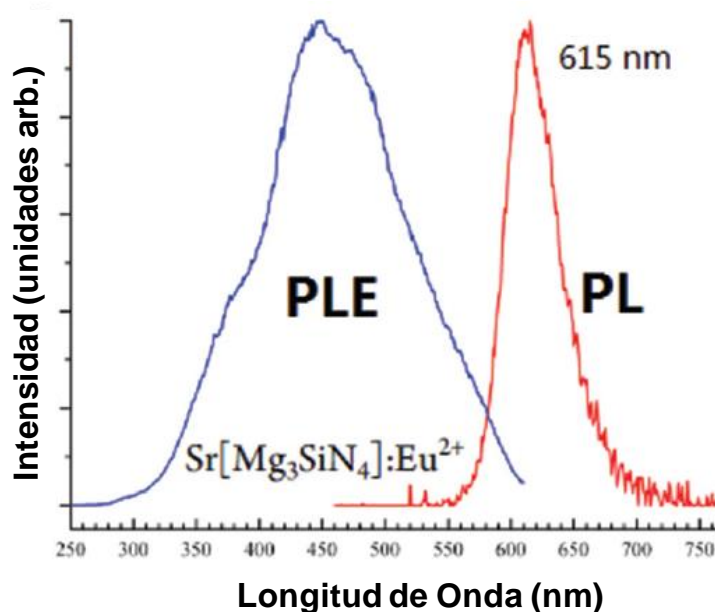
**Sulfuros.** Estos fósforos han llamado la atención debido a la versatilidad de emisión de PL que los hace buenos candidatos para industria de la iluminación, pero tienen una enorme desventaja: rápida degradación, especialmente en dispositivos electrónicos integrados. Entre los fósforos más estudiados están  $\text{Ca}_2\text{SiS}_4$ ,  $\text{BaSi}_2\text{S}_5$  y  $\text{Ba}_2\text{SiS}_4$  dopados con  $\text{Eu}^{2+}$  y  $\text{Ce}^{3+}$ ,<sup>31</sup> y  $\beta\text{-YFS}:\text{Ce}^{3+}$ .<sup>32</sup> (Ejemplo Figura 1.4(d))

**Fluoruros.** Para ciertas aplicaciones es necesario que los fósforos sean capaces de convertir la luz azul de los LEDs en emisiones de líneas estrechas y bien definidas, en torno a 610-635 nm con poca penetración en el NIR. En este aspecto los fluoruros han atraído cierto interés debido a su baja energía de fonón, buena transparencia óptica en un amplio rango espectral, entre varios más. En particular han atraído interés a la posibilidad del dopado con  $\text{Mn}^{4+}$ , como  $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$  y el  $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ ,<sup>33,34</sup> de tal forma que se pueden obtener fósforos sin la presencia de tierras raras. (Ejemplo Figura 1.4(e))



**Figura 1.4.** (a) Espectros de PLE ( $\lambda_{\text{em}} = 532 \text{ nm}$ ) y PL ( $\lambda_{\text{ex}} = 440 \text{ nm}$ ) característicos del fósforo  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  dopado con  $\text{Ce}^{3+}$  (YAG:Ce). (b) Espectros PLE ( $\lambda_{\text{em}} = 480 \text{ nm}$ ) y PL ( $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$ ) del fósforo  $\text{Ba}_9\text{Y}_{1.94}\text{Ce}_{0.06}\text{Si}_6\text{O}_{24}$ . (c) Espectros PLE ( $\lambda_{\text{em}} = 700 \text{ nm}$ ) y PL ( $\lambda_{\text{ex}} = 465 \text{ nm}$ ) del fósforo  $\text{Sr}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}:\text{Eu}^{2+}$  (línea roja) y  $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}:\text{Eu}^{2+}$  (línea azul). (d) Espectros de Reflectancia difusa, PLE ( $\lambda_{\text{em}} = 495 \text{ nm}$ ) y PL ( $\lambda_{\text{ex}} = 450 \text{ nm}$ ) del fósforo  $\text{Ca}(\text{Y}_{0.93}\text{Ce}_{0.07})_2\text{Si}_2\text{S}_8$ . Las imágenes del recuadro superior corresponden a dos fotografías, izquierda está iluminada con luz común de día y derecha con luz UV ( $\lambda = 365 \text{ nm}$ ). (e) Espectros PLE y PL del fósforo  $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ . La línea azul punteada es el espectro de emisión de un fósforo amarillo comercial de  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ .<sup>16</sup>

**Nitruros/Oxinitruros.** Se consideran como una nueva clase de materiales luminiscentes, con excelentes propiedades químicas y físicas, alta estabilidad óptica y rendimiento luminoso mejorado.<sup>35</sup> Los oxi-nitruros dopados con  $\text{Eu}^{2+}$  o  $\text{Ce}^{3+}$  suelen presentar un gran desdoblamiento del campo cristalino, creando una disminución en la diferencia de energía entre los niveles 4f y 5d, esto produce luminiscencias con bajos FWHM hacia longitudes de ondas mayores, lo cual es adecuado para LEDs blancos y una buena percepción de color para el ojo humano. Entre los ejemplos más representativos que se han estudiado en años recientes están  $\beta\text{-SiAlON:Eu}$  (verde),<sup>36</sup>  $(\text{Ca,Sr})\text{AlSiN}_3\text{:Eu}$  (rojo),<sup>37</sup>  $(\text{Sr,Ba})_2\text{Si}_5\text{N}_8\text{:Eu}$  (rojo),<sup>38</sup>  $(\text{Ca,Sr,Ba})\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Eu}$  (verde),<sup>39</sup> (Ejemplo Figura 1.5). Este tipo de fósforos serán el foco de estudio de la presente tesis en lo que se refiere a la emisión en el visible.



**Figura 1.5.** Espectros PLE ( $\lambda_{\text{em}} = 615 \text{ nm}$ ) y PL ( $\lambda_{\text{ex}} = 450 \text{ nm}$ ) del fósforo  $\text{Sr}(\text{Mg}_3\text{SiN}_4)\text{:Eu}^{2+}$ .<sup>16</sup>

### 1.3. Estado del arte de los fósforos de oxi-nitruro

Las fuentes de excitación utilizadas para los fósforos en los LEDs difieren mucho de los fósforos utilizados actualmente en iluminación convencional, en los LEDs se suelen utilizar UV (360-410 nm) o azul (420-480 nm), mientras que por ejemplo en los tubos de las lámparas fluorescentes se utiliza la descarga del gas de mercurio ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ). Además de la preferencial absorción en el UV-Azul, los fósforos deben presentar principalmente:<sup>40</sup> *i)* alta eficiencia de conversión; *ii)* alta estabilidad contra químicos, oxígeno, dióxido de carbono y humedad; *iii)* baja desactivación térmica de la luminiscencia (*quenching*); y *iv)* apropiada emisión de colores (CRI), entre otros.

La mayoría de los fósforos basados en óxidos presentan baja absorción en el espectro visible, lo que hace prácticamente imposible su acoplamiento con los LEDs azules, o por ejemplo los fósforos basados en sulfuros son térmicamente inestables, muy sensibles a la humedad y su luminiscencia se degrada significativamente bajo atmósfera ambiente si no se cuenta con una capa o revestimiento protector. En consecuencia, para solucionar estos, y otros problemas, se vuelve necesario desarrollar fósforos de alto rendimiento para LEDs, mediante la modificación de los que se disponen a la actualidad o explorar nuevas matrices y sistemas luminiscentes, como son los oxi-nitruros.

La luminiscencia en los nitruros de los grupos III-V (AlN, GaN, InGaN, AlInGaN) dopados con tierras raras, han sido intensamente investigados debido a sus potenciales aplicaciones en dispositivos opto- y microelectrónicos UV-Azul. Sin embargo, se ha prestado menos atención a la luminiscencia de los compuestos de nitruro y oxinitruro basados en silicio, posiblemente debido a:<sup>40</sup> *i)* sus condiciones críticas de preparación (altas temperaturas, altas presiones de N<sub>2</sub>, polvos iniciadores sensibles al aire, etc); *ii)* la falta de rutas de síntesis generales; *iii)* la fuerte impresión de que se utilizan como materiales estructurales de altas temperaturas; y *iv)* la limitada comprensión de sus estructuras cristalinas como resultado de las dificultades durante la síntesis.

El reciente interés en los nitruros y oxinitruros de silicio se debe a que son potenciales candidatos para su uso en LEDs blancos debido a sus prometedoras propiedades luminiscentes como son la excitabilidad en el azul, alta eficiencia de conversión, la posibilidad de emisiones en todo el rango espectral visible, su baja desactivación térmica de luminiscencia, alta estabilidad química y por último la posibilidad de integración en la tecnología basada en silicio.<sup>41</sup>

Como los de nitruros son una familia muy grande de compuestos de nitrógeno con elementos menos electronegativos, de manera general se pueden agrupar en tres tipos:<sup>40</sup> *i)* Nitruros metálicos, como TiN, ZrN, VN, CrN, FeN, etc, compuestos que combinan nitrógeno con metales de transición; *ii)* Nitruros iónicos, usualmente son de la forma M-N, donde M es un alcalino-alcalino-térreo y/o metal de tierra-rara, como lo son Li<sub>3</sub>N, Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, CeN, LiMnN<sub>2</sub>, etc.; *iii)* Nitruros covalentes, compuestos obtenidos mediante la nitruración de elementos de los grupos metálicos IIIB-VB, como pueden ser BN, AlN, GaN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, P<sub>3</sub>N<sub>5</sub>, etc.

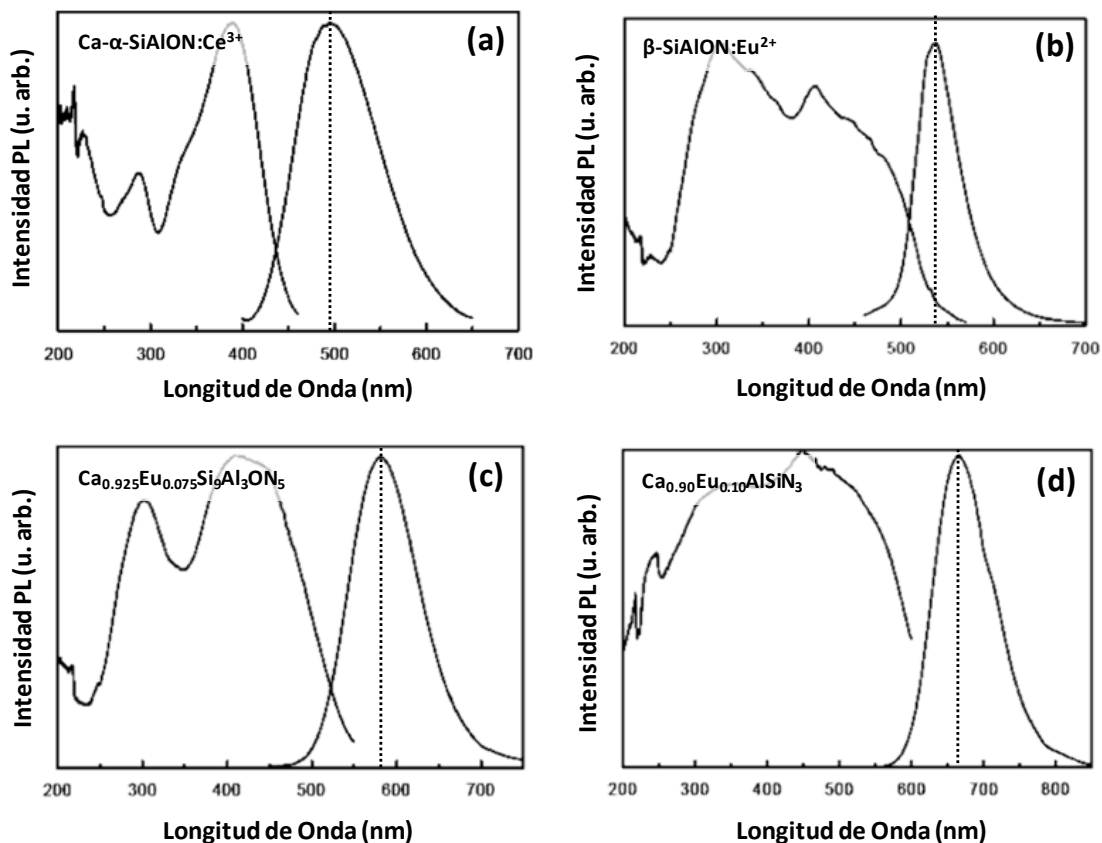
Desde el punto de vista de los materiales luminiscentes, los nitruros covalentes se pueden considerar como matrices especialmente adecuadas para fósforos, ya que el enlace covalente en los nitruros da lugar a un fuerte efecto de expansión de la nube de electrones (*nephelauxetic effect*), reduciendo la energía del estado excitado de los electrones 5d de los

activadores ( $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ).<sup>42,43</sup> Esto conlleva a mayores longitudes de onda de excitación/emisión y baja desactivación térmica (*quenching*), lo cual no puede conseguirse en los fósforos convencionales utilizados en lámparas fluorescentes y los tubos de rayos catódicos (CRT). Las estructuras de compuestos de oxinitruros y nitruros basados en silicio se construyen generalmente de redes altamente condensadas, construidas a partir de tetraedros enlazados  $\text{SiX}_4$  ( $\text{X} = \text{O}, \text{N}$ ). Las redes altamente condensadas basadas en  $\text{Si}_3\text{N}_4$  y la alta estabilidad del enlace químico entre sus constituyentes, dan como resultado una extraordinaria estabilidad química y térmica.

Se puede hacer una breve distinción entre los principales fósforos de oxi-nitruros, por la distribución espectral de su emisión:

- **Fósforos emisores de luz azul.** Éstos deben de ser combinados con fósforos verdes y rojos para crear luz blanca cuando son excitados mediante UV, por ejemplo el  $\alpha$ -SiAlON es una solución sólida de  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  formada por la sustitución parcial de enlaces de Si-N por Al-N. La discrepancia de carga causada por la sustitución se compensa por la introducción de cationes como  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ , y algunos lantánidos.<sup>44</sup> (Figura 1.6(a))
- **Fósforos emisores de luz verde.** Éstos se suelen utilizar cuando la fuente de excitación suele estar en el UV-azul. Hirosaki *et al.*<sup>45</sup> han estudiado fósforos verdes de oxinitruros  $\beta$ -SiAlON dopados con  $\text{Eu}^{2+}$ , estas estructuras se obtienen a partir de la fase  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  por una sustitución equivalente entre Al-O y Si-N, la composición puede ser escrita como  $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$  (donde  $z$  representa el número de pares Al-O sustituyendo pares Si-N, donde  $0 < z \leq 4.2$ ). (Figura 1.6(b))
- **Fósforos emisores de luz amarilla.** El primer LED comercial de luz blanca fue fabricado en 1996 utilizando un fósforo amarillo  $(\text{Y}_{1-a}\text{Dg}_a)_3(\text{Al}_{1-b}\text{Ga}_b)_5\text{O}_{12}$  excitado con LED-azul de basado en un GaN. El principio utilizado fue que parte de la luz azul se convirtiera en amarillo por el YAG: $\text{Ce}^{3+}$ , y el resultado era una aparente luz blanca. Sin embargo, éste no podía crear luces cálidas debido a la falta de emisión en torno al rojo. Más actualmente Xie *et al.*<sup>46,47</sup> estudiaron sistemáticamente las propiedades luminiscentes del fósforo Ca- $\alpha$ -SiAlON dopado con  $\text{Eu}^{2+}$ , reportando emisiones amarillas-anaranjadas bajo excitación azul. (Figura 1.6(c))
- **Fósforos emisores de luz roja.** Éste usualmente se combina con fósforos verdes y/o azules para producir luz blanca mediante excitación en el UV. La gran mayoría de estos fósforos se centran en materiales dopados con  $\text{Eu}^{3+}$ , como  $\text{NaEu}(\text{W}, \text{Mo})_2\text{O}_8$ ,<sup>48</sup> o  $\text{Eu}^{2+}$  como sulfuros de  $\text{CaS}:\text{Eu}^{2+}$ .<sup>49</sup> Sin embargo, estos fósforos presentan una baja absorción en el azul (óxidos) o baja estabilidad química (sulfuros). Por ello se generó la necesidad de desarrollar nuevos fósforos, Hoppe *et al.*<sup>50</sup> estudiaron el sistema  $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  dopado con  $\text{Eu}^{2+}$ , y Li *et al.*<sup>51</sup> reportaron la luminiscencia de  $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8$  dopado con  $\text{Eu}^{2+}$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ). Atribuyen la emisión roja al desdoblamiento del campo cristalino y el efecto de expansión de la nube de electrones de la matriz (*nephelauxetic effect*), y la emisión puede variar de anaranjado-rojo a rojo dependiendo del metal alcalinotérreo. (Figura 1.6(d))





**Figura 1.6.** Espectros PLE y PL de distintos fósforos de oxi-nitruros: (a) Azul,  $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON:Ce}^{3+}$ ; (b) Verde,  $\beta\text{-SiAlON:Eu}^{2+}$ ; (c) Amarillo,  $\text{Ca}_{0.925}\text{Eu}_{0.075}\text{Si}_9\text{Al}_3\text{ON}_5$ ; (d) Rojo,  $\text{Ca}_{0.90}\text{Eu}_{0.10}\text{AlSiN}_3$ . Adaptado de Xie *et al.*<sup>40</sup>

Por último se tiene que tener en consideración que la manera clásica, y hace recientes años, los fósforos para LEDs de luz blanca se dispongan en forma de polvos, y las maneras comunes de síntesis han sido mediante vías químicas y/o mecánicas, como pueden ser:

- **Reacción de solución-sólida.** Usualmente involucra reacciones a altas temperaturas entre los polvos precursores que contienen a los correspondientes constituyentes químicos, usualmente se hacen reaccionar polvos  $\text{Si}_3\text{N}_4$  como iniciadores a temperaturas entre 1500-2000 °C.
- **Nitruración por reducción en gases.** Ya que los productos del método anterior suelen presentar aglomerados y distribuciones de partículas muy alto. Una forma alternativa es partir con precursores como polvos de óxidos y hacer pasar dentro de un horno a altas temperaturas (1300-1600 °C) un flujo de gas de  $\text{NH}_3$  o  $\text{NH}_3\text{-CH}_4$  que actúan como agentes reductores y nitrurantes para obtener los subproductos de oxi-nitruros.
- **Reducción carbotérmica y nitruración.** Es este proceso de dos pasos, primero se incorporan polvos de carbono como agentes reductores y posteriormente se someten a tratamientos térmicos con flujos de  $\text{NH}_3$  o  $\text{NH}_3\text{-CH}_4$  como agentes nitrurantes.

Finalmente en años más recientes se ha vuelto de sumo interés las técnicas de fabricación de láminas, películas o recubrimientos delgados, particularmente con espesores por debajo de los 500 nm. Tomando como base alguno de los fósforos antes mencionados, o alguna combinación específico de ellos, hasta desarrollar métodos y diseños de co-dopados

nanoestructurados. Como por ejemplos se encuentran SiOC,<sup>52,53</sup> SiO<sub>x</sub>,<sup>54</sup> silicatos,<sup>55,56</sup> SiAlON para emisiones en visible<sup>57</sup> e infrarrojo,<sup>58</sup> e inclusive mediante la reducción de Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> buscando fotoluminiscencias específicas.<sup>59,60</sup> Entre algunas de sus principales ventajas, las películas delgadas suelen ser estructuralmente más estables que los polvos, pueden desempeñar luminiscencias (en proporción de volumen) similares a las de vidrios masivos, la cantidad de material utilizado como fósforo es altamente eficiente, y el hecho de estar diseñadas en nano-estructuras permite un control muy fino de la posición, cantidad y concentración volumétrica del dopante y/o co-dopante dentro de la matriz del fósforo.

#### 1.4. Emisión IR de TR. Er como modelo de emisión de transiciones intra-4f.

Aunque las secciones anteriores se han centrado en el interés de las tierras raras por su emisión en el visible, los resultados de la luminiscencia visible del Eu<sup>3+</sup> se expondrán en la Parte I y principalmente la luminiscencia del Eu<sup>2+</sup> en la Parte II, del capítulo 3. En esta tesis también se abarcó el estudio de materiales con emisión en el infrarrojo empleando al Er<sup>3+</sup> como ión luminiscente, estos resultados se presentarán tanto en la Parte I como parte de una matriz de TiO<sub>2</sub> como en la Parte II dentro de SiAlON. El Er<sup>3+</sup> ha sido muy estudiado en las últimas décadas por su interés en la tecnología de comunicaciones ópticas, debido a su emisión en torno a ≈1500 nm, que coincide con una de las ventanas de mínima absorción de la fibra de sílice y que permitió el desarrollo del amplificador de Er en fibra, revolucionando las comunicaciones ópticas.<sup>61</sup> En las últimas décadas su interés se ha visto ampliado por sus aplicaciones en otros ámbitos tales como bio-etiquetado (*bio-labeling*),<sup>62,63</sup> fotocatálisis<sup>64,65</sup>, entre muchas más.<sup>66</sup>

Dado el interés del dopado con Er<sup>3+</sup> y la experiencia previa del grupo en este tema,<sup>67,68,69,70</sup> este trabajo se inició estudiando el dopado con Er en dos materiales de interés tecnológico como son el TiO<sub>2</sub> y el SiAlON. El TiO<sub>2</sub> es un semiconductor muy conocido por sus aplicaciones en procesos fotoinducidos, y esta parte del trabajo se realizó en colaboración con el Instituto de Cerámica y Vidrio del CSIC.<sup>71,72,73</sup> El SiAlON se eligió como matriz, como se ha explicado en las últimas secciones, debido a que es un material con alto interés para el desarrollo de fósforos y presenta óptimas propiedades dentro de los oxi-nitruros, sin embargo su estudio para aplicaciones en infrarrojo ha sido muy escaso.<sup>58,74</sup>

#### 1.5. Objetivo Tesis

Como objetivo principal se planteó el diseño y fabricación de estructuras a nano-escala en forma de películas delgadas de materiales fotónicos dopados con tierras raras.

Para este estudio se establecieron los siguientes objetivos parciales:

- I. Investigar el fenómeno de fotoluminiscencia del Er en los rangos espectrales tanto visible como de infrarrojo cercano, de xerogeles basados en TiO<sub>2</sub> dopados con Er. Comprender y analizar la influencia de los tratamientos térmicos la fase y estructura cristalina de la matriz así como la emisión asociada a éstas en función de la concentración del dopante.
- II. Investigar las emisiones en el rango visible de sistemas nanoestructurados de multicapas de láminas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: a) dopados con Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>, como potenciales candidatos para aplicaciones en iluminación y LEDs compuestos por emisores rojo-verde-azul (RGB); b) control del estado de oxidación entre el Eu<sup>2+</sup> y Eu<sup>3+</sup> mediante la precisa estructuración del

- sistema matriz-dopante. c) Estudiar el efecto del co-dopado de Si o Bi en la luminiscencia del  $\text{Eu}^{2+}$ .
- III. Investigar la luminiscencia de materiales de oxinitruro de silicio, de sistemas nanoestructurados de multicapas de láminas de SiAlON dopadas con tierras raras: a)  $\text{Er}^{3+}$  para emisiones en el NIR y, b)  $\text{Eu}^{2+}$  para emisiones en el visible.

## 1.6. Referencias

- <sup>1</sup> H. J. Round, "A note on carborundum", *Electr. World*, **19** (1907) 309.
- <sup>2</sup> N. Holonyak, S.F. Bevacqua, "Light emission from Ga(AsI-XPX) junctions" *Appl. Phys. Lett.*, **1**(4) (1962) 82.
- <sup>3</sup> S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, "Candela class high-brightness InGaN/AlGaIn double heterostructure blue light-emitting diodes", *Appl. Phys. Lett.*, **64**(13) (1994) 1687.
- <sup>4</sup> K. Bando, K. Sakano, Y. Noguchi, Y. Shimizu, "Development of High-bright and Pure-white LED Lamps", *J. Light Vis. Environ.*, **22**(1) (1998) 2.
- <sup>5</sup> Assessment of Advanced Solid-State Lighting, *The National Academies Press*, Washington, 2013.
- <sup>6</sup> Y. Narukawa, M. Ichikawa, D. Sanga, M. Sano, T. Mukai, "White light emitting diodes with super-high luminous efficacy", *J. Phys. D*, **43** (2010) 354002.
- <sup>7</sup> S. Peralta, H. Ruda, "Applications for advanced solid-state lamps," *IEEE Ind. Applicat. Mag.*, **4**(4) (1998) 31–42.
- <sup>8</sup> CIE (1932). Commission internationale de l'Eclairage proceedings, 1931. Cambridge: Cambridge University Press.
- <sup>9</sup> C.S. McCamy, "Correlated color temperature as an explicit function of chromaticity coordinates", *Color Res. Appl.*, **17** (1992) 142.
- <sup>10</sup> D. L. MacAdam, Ed., Selected Papers on Colorimetry Fundamentals, vol. 77 of SPIE Milestone Series (SPIE Press, Bellingham, WA, 1993).
- <sup>11</sup> A. Stockman, D.I.A. MacLeod, N.E. Johnson, "Spectral sensitivities of the human cones", *J. Opt. Soc. Am. A*, **10**(1993) 2491.
- <sup>12</sup> E.F. Schubert, J.K. Kim, "Solid-state light sources getting smart", *Science*, **308** (2005) 1274.
- <sup>13</sup> E. Jang, S. Jun, H. Jang, J. Lim, B. Kim, Y. Kim, "White-light-emitting diodes with quantum dot color converters for display backlights", *Adv. Mater.*, **22**(28) (2010) 3076–3080.
- <sup>14</sup> W.S. Song, S.H. Lee, H. Yang, "Fabrication of warm, high CRI white LED using non-cadmium quantum dots", *Opt. Mat. Exp.*, **3** (2013) 1468.
- <sup>15</sup> G. C. Righini, U. Caldiño, C. Falcony, M. Ferrari, S. Pelli, "Rare-earth phosphors for the control of WLED's colour output: State of the art," *2014 16th International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON)*, Graz (2014) 1.
- <sup>16</sup> Z. Xia, Z. Xu, M. Chen, Q. Liu, "Recent development in the new organic solid-state LED phosphors", *Dalton Trans.*, **45** (2016) 11214.
- <sup>17</sup> A.A. Setlur, R.J. Lyons, J.E. Murphy, N.P. Kumar, M.S. Kishore, "Blue Light-Emitting Diode Phosphors Based upon Oxide, Oxyhalide, and Halide Hosts", *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **2** (2013) R3059.
- <sup>18</sup> J. McKittrick, M.E. Hannah, A. Piquette, J.K. Han, J.I. Choi, M. Anc, M. Galvez, H. Lugauer, J.B. Talbot, K.C. Mishra, "Phosphor Selection Considerations for Near-UV LED Solid State Lighting", *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **2** (2013) R3119.
- <sup>19</sup> N.C. George, A.J. Pell, G.r. Dantelle, K. Page, A. Llobet, M. Balasubramanian, G. Pintacuda, B.F. Chmelka, R. Seshadri, "Local Environments of Dilute Activator Ions in the Solid-State Lighting Phosphor  $\text{Y}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ", *Chem. Mater.*, **25** (2013) 3979.
- <sup>20</sup> Z. Mao, Z. Lu, J. Chen, B. D. Fahlman, D. Wang, "Tunable luminescent  $\text{Eu}^{2+}$ -doped dicalcium silicate polymorphs regulated by crystal engineering", *J. Mater. Chem. C*, **3** (2015) 9454.
- <sup>21</sup> R.J. Xie, H.T. Hintzen, "Optical Properties of (Oxy)Nitride Materials: A Review", *J. Am. Ceram. Soc.*, **96** (2013) 665.
- <sup>22</sup> S. Miao, Z. Xia, M. S. Molokeev, M. Chen, J. Zhang, Q. Liu, "Effect of Al/Si substitution on the structure and luminescence properties of  $\text{CaSrSiO}_4\text{:Ce}^{3+}$  phosphors: analysis based on the polyhedra distortion", *J. Mater. Chem. C*, **3** (2015) 4616.

- <sup>23</sup> S.S. Wang, W.T. Chen, Y. Li, J. Wang, H.S. Sheu, R.S. Liu, "Neighboring-Cation Substitution Tuning of Photoluminescence by Remote-Controlled Activator in Phosphor Lattice", *J. Am. Chem. Soc.*, **135** (2013) 12504.
- <sup>24</sup> Y. Zhang, X. Liu, X. Li, K. Li, H. Lian, M. Shang, J. Lin, "Overcoming crystallographically imposed geometrical restrictions on the valence state of Eu in  $\text{CaGdAlO}_4$ : realization of white light emission from singly-doped Eu phosphors", *Dalton Trans.*, **44** (2015) 7743.
- <sup>25</sup> Z. Xia, R.S. Liu, "Tunable Blue-Green Color Emission and Energy Transfer of  $\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{O}_6\text{F}:\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  Phosphors for Near-UV White LEDs", *J. Phys. Chem. C*, **116** (2012) 15604.
- <sup>26</sup> M. Shang, C. Li, J. Lin, "How to produce white light in a single-phase host?", *Chem. Soc. Rev.*, **43** (2014) 1372.
- <sup>27</sup> J. Meyer, F. Tappe, "Photoluminescent Materials for Solid-State Lighting: State of the Art and Future Challenges", *Adv. Opt. Mater.*, **3**(4) (2015) 424.
- <sup>28</sup> M. Chen, Z. Xia, M.S. Molokeev, Q. Liu, "Structural Phase Transformation and Luminescent Properties of  $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{SiO}_4:\text{Ce}^{3+}$  Orthosilicate Phosphors", *Inorg. Chem.*, **54**(23) (2015) 11369.
- <sup>29</sup> K.A. Denault, J. Brgoch, M.W. Gaultois, A. Mikhailovsky, R. Petry, H. Winkler, S.P. DenBaars, R. Seshadri, "Consequences of Optimal Bond Valence on Structural Rigidity and Improved Luminescence Properties in  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{2-x}\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$  Orthosilicate Phosphors", *Chem. Mater.*, **26**(7) (2014) 2275.
- <sup>30</sup> W.N. Wang, F. Iskandar, K. Okuyama, Y. Shinomiya, "Rapid Synthesis of Non-Aggregated Fine Chlorapatite Blue Phosphor Powders with High Quantum Efficiency", *Adv. Mater.*, **20** (2008) 3422.
- <sup>31</sup> P.F. Smet, K. Korthout, J.E. Van Haecke, D. Poelman, "Using rare earth doped thiosilicate phosphors in white light emitting LEDs: Towards low colour temperature and high colour rendering", *Mat. Sci.Eng. B*, **146**(1–3) (2008) 264.
- <sup>32</sup> Y.C. Wu, D.Y. Wang, T.M. Chen, C.S. Lee, K.J. Chen, H.C. Kuo, "A Novel Tunable Green- to Yellow-Emitting  $\beta\text{-YFS}:\text{Ce}^{3+}$  Phosphor for Solid-State Lighting", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **3**(8) (2011) 3195.
- <sup>33</sup> L. Huang, Y. Zhu, X. Zhang, R. Zou, F. Pan, J. Wang, M. Wu, "HF-Free Hydrothermal Route for Synthesis of Highly Efficient Narrow-Band Red Emitting Phosphor  $\text{K}_2\text{Si}_{1-x}\text{F}_6:\text{xMn}^{4+}$  for Warm White Light-Emitting Diodes", *Chem. Mater.*, **28**(5) (2016) 1495.
- <sup>34</sup> H. Zhu, C.C. Lin, W. Luo, S. Shu, Z. Liu, Y. Liu, J. Kong, E. Ma, Y. Cao, R.S. Liu, "Highly efficient non-rare-earth red emitting phosphor for warm white light-emitting diodes", *Nat. Commun.*, **5** (2014) 4312.
- <sup>35</sup> R.J. Xie, N. Hirosaki, "Silicon-based oxynitride and nitride phosphors for white LEDs—A review", *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **8**(7-8) (2007) 588.
- <sup>36</sup> N. Hirosaki, R. J. Xie, K. Kimoto, T. Sekiguchi, Y. Yamamoto, T. Suehiro, M. Mitomo, "Characterization and properties of green-emitting  $\beta\text{-SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$  powder phosphors for white light-emitting diodes" *Appl. Phys. Lett.*, **86**(21) (2005) 211905.
- <sup>37</sup> Y.T. Tsai, C.Y. Chiang, W.Z. Zhou, J.F. Lee, H.S. Sheu, R.S. Liu, "Structural Ordering and Charge Variation Induced by Cation Substitution in  $(\text{Sr,Ca})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$  Phosphor", *J. Am. Chem. Soc.*, **137**(28) (2015) 8936.
- <sup>38</sup> T. Wang, P. Zheng, X. L. Liu, H. F. Chen, L. Bian, Q. L. Liu, "Effects of replacement of  $\text{AlO}^+$  for  $\text{SiN}^+$  on the structure and optical properties of  $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$  phosphors", *J. Lumin.*, **147** (2014) 173.
- <sup>39</sup> V. Bachmann, C. Ronda, O. Oeckler, W. Schnick, A. Meijerink, "Color Point Tuning for  $(\text{Sr,Ca,Ba})\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$  for White Light LEDs", *Chem. Mater.*, **21** (2009) 316.
- <sup>40</sup> R.J. Xie, N. Hirosaki, "Silicon-based oxynitride and nitride phosphors for white LEDs—A review", *Sci. Technol. Adv. Mat.* **8** (2007) 588.
- <sup>41</sup> R.J. Xie, N. Hirosaki, M. Mitomo, *Phosphor Handbook*, Editores: W.M. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto, 2a Ed., CRC Press, Boca Raton, 2007, p. 331.
- <sup>42</sup> J.W.H. van Krevel, J.W.T. van Rutten, H. Mandal, H.T. Hintzen, R. Metselaar, "Luminescence Properties of Terbium-, Cerium-, or Europium-Doped  $\alpha\text{-SiAlON}$  Materials", *J. Solid State Chem.*, **165** (2002) 19.
- <sup>43</sup> R.J. Xie, M. Mitomo, K. Uheda, F.F. Xu, Y. Akimune, "Preparation and Luminescence Spectra of Calcium- and Rare-Earth ( $\text{R} = \text{Eu, Tb, and Pr}$ )-Codoped  $\alpha\text{-SiAlON}$  Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **85** (2002) 1229.
- <sup>44</sup> R.J. Xie, N. Hirosaki, M. Mitomo, T. Suehiro, X. Xin, H. Tanaka, "Photoluminescence of Rare-Earth-Doped  $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$  Phosphors: Composition and Concentration Dependence", *J. Am. Ceram. Soc.*, **88** (2005) 2883.
- <sup>45</sup> N. Hirosaki, R.J. Xie, K. Kimoto, T. Sekiguchi, Y. Yamamoto, T. Suehiro, M. Mitomo, "Characterization and properties of green-emitting  $\beta\text{-SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$  powder phosphors for white light-emitting diodes", *Appl. Phys. Lett.*, **86** (2005) 211905.

- <sup>46</sup> R.J. Xie, N. Hirosaki, M. Mitomo, K. Takahashi, K. Sakuma, "Highly efficient white-light-emitting diodes fabricated with short-wavelength yellow oxynitride phosphors", *Appl. Phys. Lett.*, **88** (2006) 101104.
- <sup>47</sup> R.J. Xie, N. Hirosaki, M. Mitomo, K. Sakuma, N. Kimura, "Wavelength-tunable and thermally stable Li- $\alpha$ -SiAlON:Eu<sup>2+</sup> oxynitride phosphors for white light-emitting diodes", *Appl. Phys. Lett.*, **89** (2006) 241103.
- <sup>48</sup> S. Neeraj, N. Kijima, A.K. Cheetham, "Novel red phosphors for solid-state lighting: the system NaM(WO<sub>4</sub>)<sub>2-x</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>:Eu<sup>3+</sup> (M = Gd, Y, Bi)", *Chem. Phys. Lett.*, **387** (2004) 2.
- <sup>49</sup> D. Jia, D.N. Hunter, "Long persistent light emitting diode", *J. Appl. Phys.*, **100** (2006) 113125.
- <sup>50</sup> H.A. Hoppe, H. Lutz, P. Morys, W. Schnick, A. Seilmeier, "Luminescence in Eu<sup>2+</sup>-doped Ba<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>: fluorescence, thermoluminescence, and upconversion", *J. Phys. Chem. Solids*, **61** (2000) 2001.
- <sup>51</sup> Y.Q. Li, A.C.A. Delsing, G. de With, H.T. Hintzen, "Luminescence Properties of Eu<sup>2+</sup>-Activated Alkaline-Earth Silicon-Oxynitride MSi<sub>2</sub>O<sub>2-δ</sub>N<sub>2+2/3δ</sub> (M = Ca, Sr, Ba): A Promising Class of Novel LED Conversion Phosphors", *Chem. Mater.*, **17** (2005) 3242.
- <sup>52</sup> G. Bellocchi, F. Iacona, M. Miritello, T. Cesca, G. Franzò, "SiOC thin films: an efficient light source and an ideal host matrix for Eu<sup>2+</sup> ions", *Opt. Express*, **21** (2013) 20280.
- <sup>53</sup> G. Bellocchi, G. Franzò, M. Miritello, F. Iacona, "White light emission from Eu-doped SiOC film", *Appl. Phys. Express*, **7** (2014) 012601.
- <sup>54</sup> D. Li, X. Zhang, L. Jin, D. Yang, "Structure and luminescence evolution of annealed Europium-doped silicon oxides films", *Opt. Express*, **15** (2010) 27191.
- <sup>55</sup> J. Qi, T. Matsumoto, M. Tanaka, Yasuaki Masumoto, "Europium silicate thin films on Si substrates fabricated by a radio frequency sputtering method", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **33** (2000) 2074.
- <sup>56</sup> Y.C. Shin, E.H. Kim, S.J. Leem, T.G. Kim, "Optical properties of Europium-Silicate thin films fabricated on different SiO<sub>x</sub> intermediate layer", *J. Korean Phys. Soc.*, **50** (2007) 1764–1768.
- <sup>57</sup> I. Camps, A. Mariscal, R. Serna, "Preparation and broadband white emission of Eu-doped thin films based on SiAlON", *J. Lumin.* (2016), <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.10.040>.
- <sup>58</sup> I. Camps, J.M. Ramírez, A. Mariscal, R. Serna, B. Garrido, M. Perálvarez, J. Carreras, N.P. Barradas, L.C. Alves, E. Alves, "Optical performance of thin films produced by the pulsed laser deposition of SiAlON and Er targets", *Appl. Surf. Sci.*, **336** (2015) 274.
- <sup>59</sup> G. Bellocchi, G. Franzò, F. Iacona, S. Boninelli, M. Miritello, T. Cesca, F. Priolo, "Eu<sup>3+</sup> reduction and efficient light emission in Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films deposited on Si substrates", *Opt. Express*, **20** (2012) 5501.
- <sup>60</sup> L. Li, J. Zheng, Y. Zuo, B. Cheng, Q. Wang, "Strong Eu<sup>2+</sup> light emission in Eu silicate through Eu<sup>3+</sup> reduction in Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si multilayer deposited on Si substrates", *Nanoscale Res. Lett.*, **8** (2013) 194.
- <sup>61</sup> R.J. Mears, L. Reekie, I.M. Jauncey, D.N. Payne, "Low-noise erbium-doped fiber amplifier at 1.54  $\mu$ m", *Electron. Lett.*, **23**(19) (1987)1026.
- <sup>62</sup> M. Kamimura, D. Miyamoto, Y. Saito, K. Soga, Y. Nagasaki, "Design of Poly(ethylene glycol)/Streptavidin Coimmobilized Upconversion Nanophosphors and Their Application to Fluorescence Biolabeling", *Langmuir*, **24**(16) (2008) 8864.
- <sup>63</sup> Y. Mao, J.Y. Huang, R. Ostroumov, K.L. Wang, J.P. Chang, "Synthesis and Luminescence Properties of Erbium-Doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanotubes", *J. Phys. Chem. C*, **112**(7) (2008) 2278.
- <sup>64</sup> S. Vargas, R. Arroyo, E. Haro, R. Rodríguez, "Effects of cationic dopants on the phase transition temperature of titania prepared by the sol-gel method", *J. Mater. Res.*, **14**(10) (1999) 3932.
- <sup>65</sup> F. Han, V.S.R. Kambala, M. Srinivasan, D. Rajarathnam, R. Naidu, "Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in wastewater treatment: A review", *Applied Catalysis A: General*, **359** (2009) 25.
- <sup>66</sup> A. Polman, "Erbium as a probe of everything?", *Physica B*, **300** (2001) 78.
- <sup>67</sup> R. Serna, M.J. De Castro, J.A. Chaos, C.N. Afonso, I. Vickridge, "The role of Er<sup>3+</sup>-Er<sup>3+</sup> separation on the luminescence of Er-doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films prepared by pulsed laser deposition", *Appl. Phys. Lett.*, **75**(26) (1999) 407.
- <sup>68</sup> S. Núñez-Sánchez, R. Serna, J. García López, A.K. Petford-Long, M. Tanase, B. Kabius, "Tuning the Er<sup>3+</sup> sensitization by Si nanoparticles in nanostructured as-grown Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films", *Journal of Applied Physics*, **105** (2009) 013118.
- <sup>69</sup> Amelia Suárez García (2004) "Respuesta óptica de láminas delgadas nanoestructuradas por dopado con iones de tierras raras o nanocristales metálicos", Tesis de Doctorado, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, España.
- <sup>70</sup> Sara Núñez Sánchez (2010) "Nanoengineering Si NPs and Er<sup>3+</sup> distributions in co-doped  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films: Study of the energy transfer process towards the enhancement of the light emission at 1.5  $\mu$ m", Tesis de Doctorado, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, España.

- 
- <sup>71</sup> M. Borlaf, M.T. Colomer, R. Moreno, A.L. Ortiz, "Effect of Er<sup>3+</sup> doping on the thermal stability of TiO<sub>2</sub> nanoparticulate xerogels", *J. Nanopart. Res.*, **15** (2013) 1752.
- <sup>72</sup> M. Borlaf, R. Moreno, A.L. Ortiz, M.T. Colomer, "Synthesis and photocatalytic activity of Eu<sup>3+</sup>-doped nanoparticulate TiO<sub>2</sub> sols and thermal stability of the resulting xerogels", *Materials Chemistry and Physics*, **144** (2014) 8.
- <sup>73</sup> Mario Borlaf Pinar (2013) "Síntesis de xerogeles y preparación de recubrimientos nanoparticulados de TiO<sub>2</sub>-anatasa dopada con Er<sup>3+</sup> o Eu<sup>3+</sup> para aplicaciones fotoluminiscentes", Tesis de Doctorado, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, España.
- <sup>74</sup> A. Polman, "Erbium implanted thin film photonic materials", *J. Appl. Phys.*, **82** (1997) 1.

## **2. Detalles Experimentales**

## 2.1. Selección de materiales: óxidos, nitruros, oxi-nitruros, y tierras raras.

La selección de materiales apropiados para desarrollar funciones concretas es de gran importancia, cuando se tienen objetivos primordiales encaminados hacia potenciales aplicaciones en luminarias, luminiscencia y electro-óptica.<sup>1,2</sup> Para este trabajo hemos discernido tres grupos primordiales:

i) Materiales para la matriz o soporte: Titania ( $\text{TiO}_2$ ), Óxido de Aluminio ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), Nitruro de silicio ( $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ), SiALON.

Es importante tener en consideración que los materiales matriz tienen que cumplir una serie de requisitos para cada rendimiento específico, en el caso particular de los objetivos de este trabajo entre los más relevantes cabe señalar:<sup>3,4,5</sup> buena transparencia en rangos específicos de emisión, tanto visible como infrarrojo cercano, estabilidad química para soportar tratamientos térmicos, compatibilidad con los materiales fotoactivos y emisores, así como buena integración con las distintas tecnologías CMOS y LEDs basados silicio.<sup>6,7,8</sup>

Estos materiales matriz fueron seleccionados por sus buenas propiedades dieléctricas, excelente transparencia en el rango visible e infrarrojo, alta estabilidad química bajo tratamientos térmicos, poca reactividad y altamente compatibles con tecnologías biológicas, eléctricas y ópticas basadas en silicio. Los xerogeles nanoestructurados de  $\text{TiO}_2$  fueron producidos por la técnica de sol-gel, logrando funcionalizarlos a través de la técnica MAPLE. Las láminas delgadas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  y SiALON se produjeron mediante la técnica de depósito por ablación de láser pulsado (PLD), que será descrita en la siguiente sección.

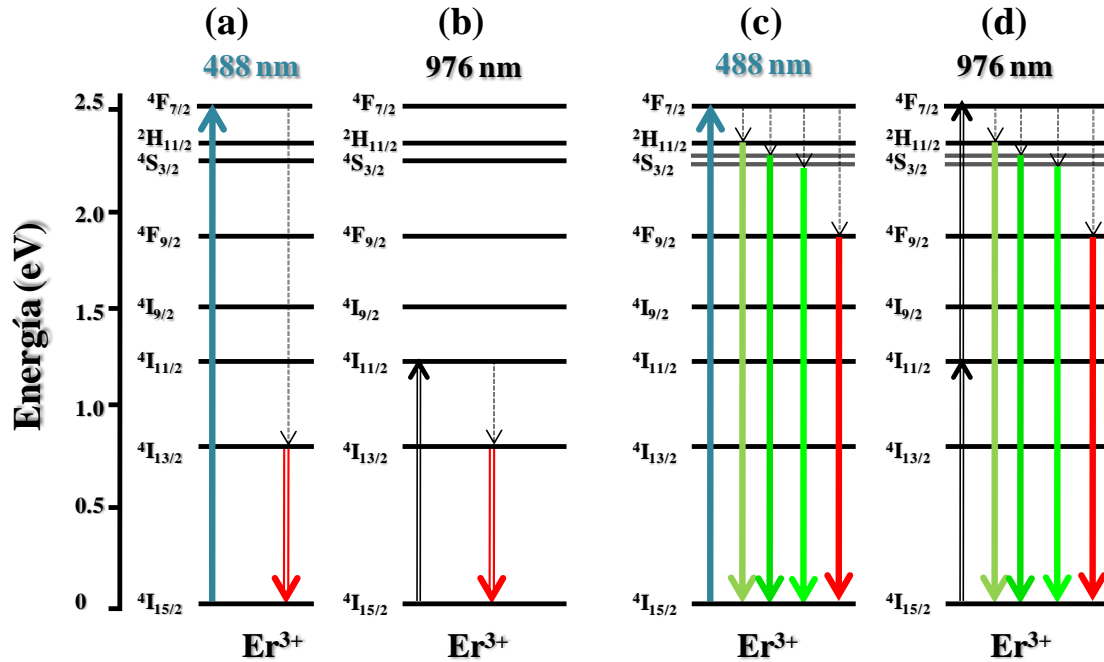
ii) Materiales fotoactivos. Tierras raras: Er, Eu, Tb, Tm.

Estos materiales fueron seleccionados primordialmente debido al reciente interés de la industria optoelectrónica (LEDs) y su actual uso en tecnologías afines, siendo la eficiencia uno de los principales incentivos para su estudio y desarrollo, por ejemplo: sistemas nanoestructurados que requieren varios órdenes de magnitud por debajo de los clásicos materiales masivos en su fabricación, pero que puedan desempeñar funciones similares o mayores. Las tierras raras estudiadas en este trabajo presentan ciertas emisiones de fotoluminiscencia características:

-  $\text{Er}^{3+}$ : emisión principal en NIR en torno a 1530 nm (figura 2.1(a) y (b)), ésta representa un enorme interés en la tecnología de las telecomunicaciones, amplificadores y transmisores de información en el infrarrojo.<sup>9,10,11</sup> Y también emisiones en el visible próximas al verde (545-565 nm) y al rojo (665 nm), figura 2.1(c) y (d). A las cuales se puede acceder de manera “directa” mediante el bombeo o excitación con fotones más energéticos, en el caso de  $\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$  ( $\approx 2.54 \text{ eV}$ ) pueden ocurrir desexcitaciones no-radiativas en los niveles de mayor energía hasta lograr la emisión radiativa como emisiones en el IR, aunque pueden ocurrir simultáneamente junto con emisiones de fotones con energías más altas y cercanas a la excitación. También, se pueden inducir emisiones de forma “indirecta” mediante el bombeo de fotones menos energéticos, para el caso de  $\lambda_{\text{exc}} = 976 \text{ nm}$  ( $\approx 1.27 \text{ eV}$ ) puede ocurrir dos procesos para inducir *upconversion*: “conversión ascendente por transferencia de energía” (*energy-transfer upconversion, ETU*) en la que se absorben dos fotones de la fuente de excitación que transfieren la energía suficiente para inducir las emisiones en el Vis e IR; y “absorción de estado excitado” (*excited-state absorption, ESA*) cuando ocurre una combinación de absorción



de fotones tanto de la fuente de bombeo como de emisiones de otros estados excitados del mismo material.<sup>12,13</sup>



**Figura 2.1.** Diagramas de las transiciones electrónicas que causan las emisiones de los iones  $\text{Er}^{3+}$ , mediante *down-* y *up-conversion*.

Para inducir la fotoluminiscencia de los siguientes elementos se utilizó un láser UV de  $\lambda = 355$  nm ( $\approx 3.49$  eV), de tal forma que se dispusiera de suficiente energía para excitar a los iones de tierras raras e inducir sus principales emisiones (figura 2.2):

- $\text{Tm}^{3+}$ : emisión compuesta por una serie de picos, la más intensa en el visible se encuentra próxima al azul-violeta (457nm), que se debe a la transición  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$ .<sup>14,15</sup>
- $\text{Tb}^{3+}$ : emisión compuesta por una serie de picos, la más intensa en el visible se encuentra próxima al verde (545 nm), que se debe a la transición  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ .<sup>16,17</sup>
- $\text{Eu}^{3+}$ : emisión compuesta por una serie de picos, la más intensa en el visible se encuentra próxima al rojo (620 nm), que se debe a la transición  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ .<sup>18,19</sup>
- $\text{Eu}^{2+}$ : emisión de tipo banda ancha, que abarca gran parte del espectro visible, usualmente el entorno (matriz) que lo contiene influye en la distribución espectral y con ello la percepción del color o tipo de luz blanca. La transición proviene del nivel excitado multi-degenerado  $4\text{f}^65\text{d}^1$  al estado base  $4\text{f}^7 (^8\text{S}_{7/2})$ .<sup>20,21</sup>

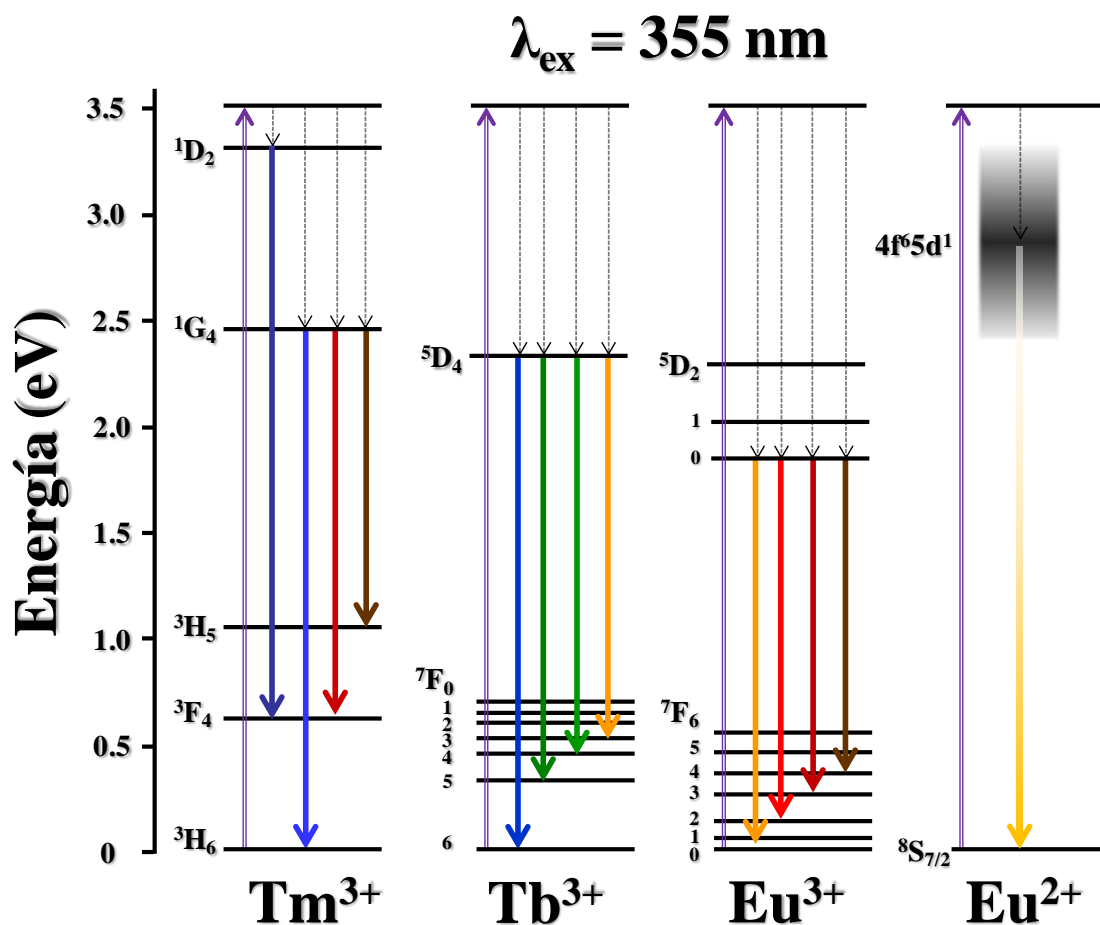
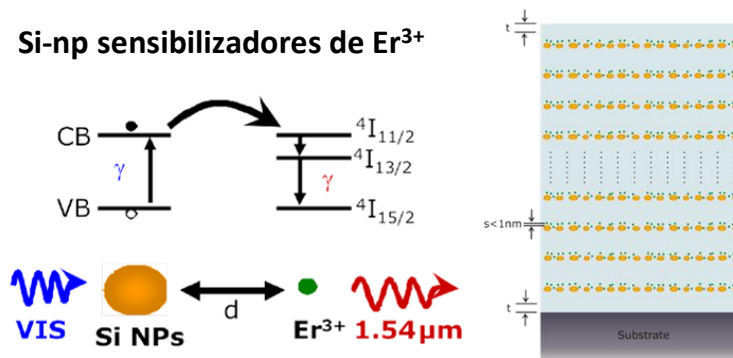


Figura 2.2. Diagramas de transiciones electrónicas que causan las emisiones de los iones Tb, Tm y Eu, mediante downconversion.

iii) Materiales de co-dopado. Nano-partículas o nano-capas de Si, Bi, Al.

Mediante el sistema de monitorio por reflectancia *in situ* en los sistemas de PLD (éste se describirá en la siguiente sección), se puede tener control pulso a pulso sobre los depósitos, esto es de suma importancia para dopados y co-depósitos. Para el caso de los últimos, se optó por añadir agregados desde unos pocos pulsos hasta varios cientos, con el objeto de poder incorporarlos de manera sistemática y poder alterar ligeramente la composición de la matriz, por ejemplo: Al-O + Si o Si-Al-O-N + Al; o hasta tratar de obtener nano-estructuras, como Al-O + Si-np (nanopartículas de Si). S. Núñez-Sánchez, figura 2.3, estudió el sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Si-Er, donde las Si-np actúan como sensibilizadores de la fotoluminiscencia del  $\text{Er}^{3+}$ .<sup>22</sup>

Para el caso del bismuto se tomó como base fundamental el sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Si-Er pero adaptado para la luminiscencia del Eu:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Bi-Eu, buscando formar Bi-np, fue una situación especial ya el Bi presenta enorme interés en una gran variedad de áreas y aplicaciones, desde fotónica, amplificación, transferencia de energía, magnetismo, etc.<sup>23,24</sup>



**Figura 2.3.** Adaptación de los esquemas del sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Si-Er de Fujii *et al.*<sup>25</sup>, Kik *et al.*<sup>26</sup> y S. Núñez-Sánchez.<sup>27</sup>

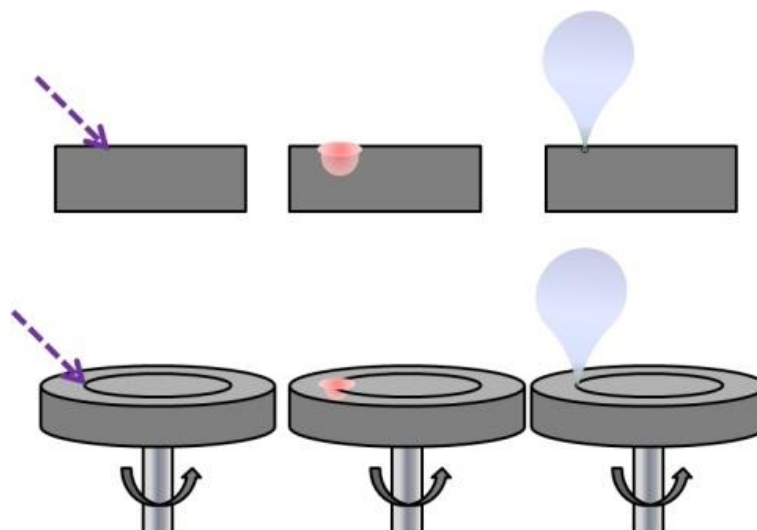
Cabe mencionar que para mantener la esterilidad y evitar contaminaciones indeseadas, previo a los depósitos, siempre se llevó a cabo una limpieza de los sustratos, en acetona pura *phrama grade* Panreac y etanol absoluto 99.5% Panreac durante 15 minutos en baño ultrasónico cada uno. Al igual que los blancos en caso de haber hecho algún tratamiento de rectificación superficial.

## 2.2. Diseño y estructuración. Láminas delgadas y tratamientos post-depósito.

Los materiales en forma de láminas delgadas fueron producidos mediante la técnica de ablación por láser pulsado (*Pulsed Laser Deposition*, PLD), ésta es una técnica bien establecida que se desarrolló a finales del siglo pasado en los '90s, fundamentalmente para la preparación de óxidos complejos en forma de recubrimientos o láminas delgadas. Es una técnica de gran versatilidad, cuya principal ventaja es que idealmente permite la transferencia estequiométrica de la composición del blanco a la lámina por lo cual es virtualmente posible preparar materiales de cualquier composición.<sup>28</sup>

A grandes rasgos consiste en transportar material de un blanco sólido a un sustrato, mediante la irradiación de la superficie de estos materiales con pulsos cortos de haz láser, típicamente: ≈20 nanosegundos, las longitudes de onda ( $\lambda$ ) de los láseres utilizados pueden variar desde el infra-rojo cercano (NIR), visible (Vis) hasta el ultra-violeta (UV). Estos pulsos son enfocados en áreas muy pequeñas de micras/milímetros cuadrados, concentrando así altas energías e induciendo procesos de fundición y sublimación para lograr transformar la fase del material sólido en líquido (*liquid droplets*), gas e inclusive plasma (con distintos grados de ionización) en una fracción muy corta de tiempo. Teniendo en cuenta la duración del pulso (ns), la cantidad de fotones utilizados para la ablación (intensidad) y su energía ( $\lambda$ ), entre otros factores, conllevan a expulsar material del blanco formando un plasma, también conocido como “pluma” y esta expansión es normal a la superficie del blanco. Cuando se coloca un sustrato frente a este plasma, se logra recoger el material expulsado y se deposita espacialmente con una distribución tipo “ $\cos^n(x)$ ”.

En la figura 2.4 se presentan las etapas clásicas del proceso de ablación. Se puede dividir en forma general en tres: absorción del pulso, interacción del haz con el material (incremento de temperatura) y expulsión de material.



**Figura 2.4.** Esquemas de los pasos generales del proceso de ablación, irradiación, calentamiento y expulsión de material.

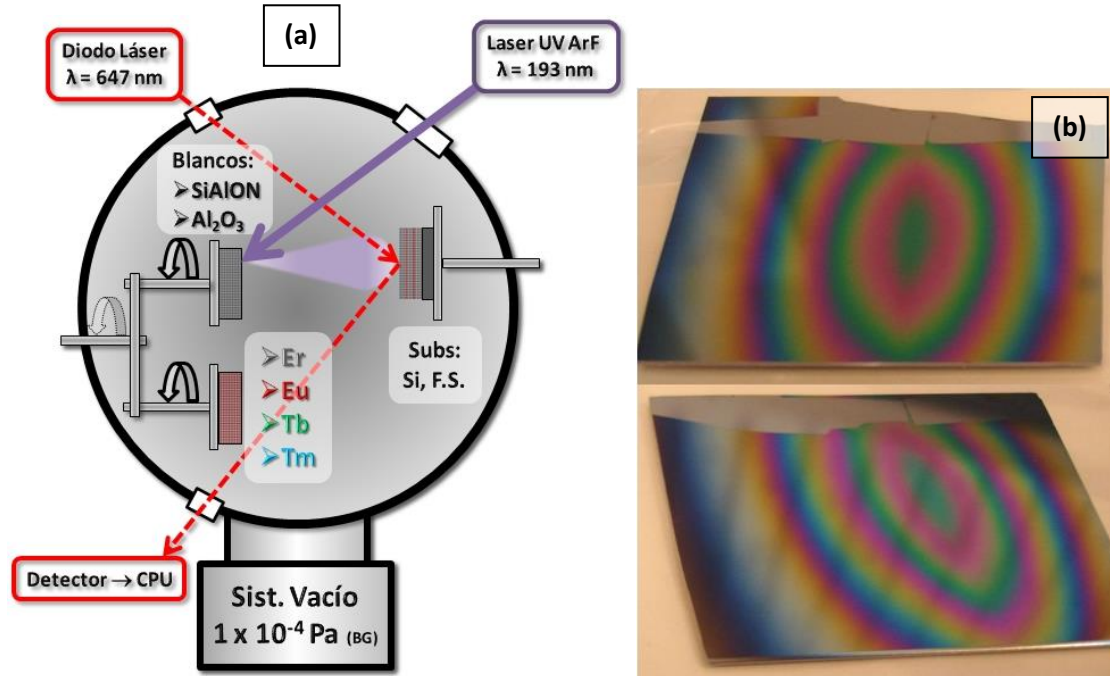
Las especies presentes en el material expulsado pueden alcanzar muy amplios rangos de energías cinéticas, pudiendo inclusive llegar a alcanzar velocidades supersónicas (en el rango de  $10^3$ – $10^5$  m/s)<sup>29</sup>, eso correspondería a energías de unos pocos hasta varios miles de eV (0.01–100 keV), así mismo pueden alcanzar distintos grados de ionización.<sup>30</sup> Lo anterior se puede ver afectado en función de una gran variedad de factores, entre los principales:

1. Las propiedades físicas y químicas del material del blanco: fase cristalina, empaquetamiento atómico, defectos o impurezas, punto de fusión, índice de refracción, absorción, brecha prohibida (*bandgap*).
2. El medio: presencia o ausencia de gases, el nivel de vacío; pueden afectar a las velocidades de depósito e inclusive producir reacciones químicas.
3. La longitud de onda (energía del fotón) del láser utilizado.
4. La duración temporal del pulso, aunque este parámetro no suele ser variable en cada láser, los procesos de interacción haz-materia son muy distintos cuando se cambia de órdenes de magnitud.
5. Energía o intensidad de fotones concentrados o enfocados por unidad de área (*ablation spot*), éste es uno de los parámetros universales de la ablación: fluencia.<sup>31</sup>

En la figura 2.5(a), se presenta el esquema generalizado del sistema de ablación por láser pulsado del Grupo de Procesado Láser (GPL) del Instituto de Óptica del CSIC. Los blancos se tienen que hacer rotar para que el desgaste en su superficie se lo más homogénea posible y la expulsión del material no se vea afectada por irregularidades como cráteres o surcos pronunciados. Las láminas producidas, figura 2.5(b), suelen tener un gradiente de depósito mayor en el centro y los anillos que se observan se deben a la interferencia de la luz de iluminación blanca-policromática causada por este gradiente de espesor originado por la distribución tipo “ $\cos^n(x)$ ”, como se explicó anteriormente.

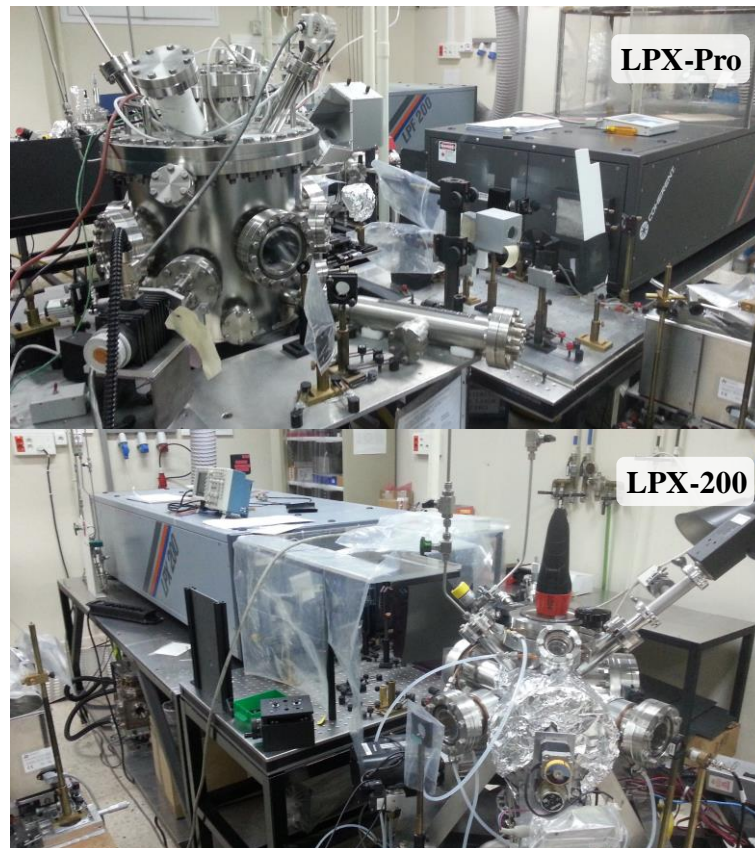
El proceso de depósito por láser pulsado (PLD), en función de las características deseadas en los recubrimientos finales, suele llevarse a cabo en cámaras de vacío. Éstas son evacuadas para eliminar posibles contaminaciones, gases o elementos reactivos (oxígeno, nitrógeno), aunque cabe mencionar la posibilidad de llevar a cabo los crecimientos con gases reactivos de alta

pureza o mezclas con gases inertes (argón) para modificar la cinética de las especies implicadas. Durante el desarrollo de esta tesis todos los depósitos fueron realizados en alto y ultra-alto vacío, dentro del intervalo de  $8 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-8}$  Torr (en SI  $1.1 \times 10^{-3} - 1.3 \times 10^{-6}$  pascals, o su equivalente  $1.1 \times 10^{-5} - 1.3 \times 10^{-8}$  milibares)..



**Figura 2.5.** (a) Esquema experimental del sistema de depósito por láser pulsado, (b) Fotografía de dos depósitos de láminas de referencia de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  los anillos se deben a las interferencias de la luz policromática de las lámparas de laboratorio.

El sistema de PLD cuenta con un aditamento de monitoreo de reflectividad *in situ* que se asocia al depósito de algún material o crecimiento de las láminas, éste consiste de un diodo láser de 647 nm que se refleja sobre el sustrato (en la figura 2.6(a) corresponde a la línea punteada roja), la reflexión es colectada por un detector y amplificada por un *lock-in*, este valor de reflectividad se guarda en función del tiempo. Los valores que se registran son los máximos y mínimos de la interferencia de reflectividad entre la superficie del sustrato y la lámina mientras está “creciendo”, es decir se está depositando. *Ex situ* la lámina se estudia por elipsometría, determinando parámetros ópticos como índice de refracción y de extinción. Mediante un modelado y ajuste matemático de los resultados medidos se pueden simular y ajustar los parámetros medidos dando como uno de los resultados el espesor de la capa crecida, en la sección 2.4.1 se mencionarán más detalles referentes a la técnica de elipsometría. En la figura 2.6, se pueden ver los dos sistemas de PLD utilizados, los láseres LPX-Pro y LPX-200 de Coherent y sus respectivas cámaras de vacío.



**Figura 2.6.** Sistemas de PLD del Grupo de Procesado Láser del Instituto de Óptica, IO-CSIC.

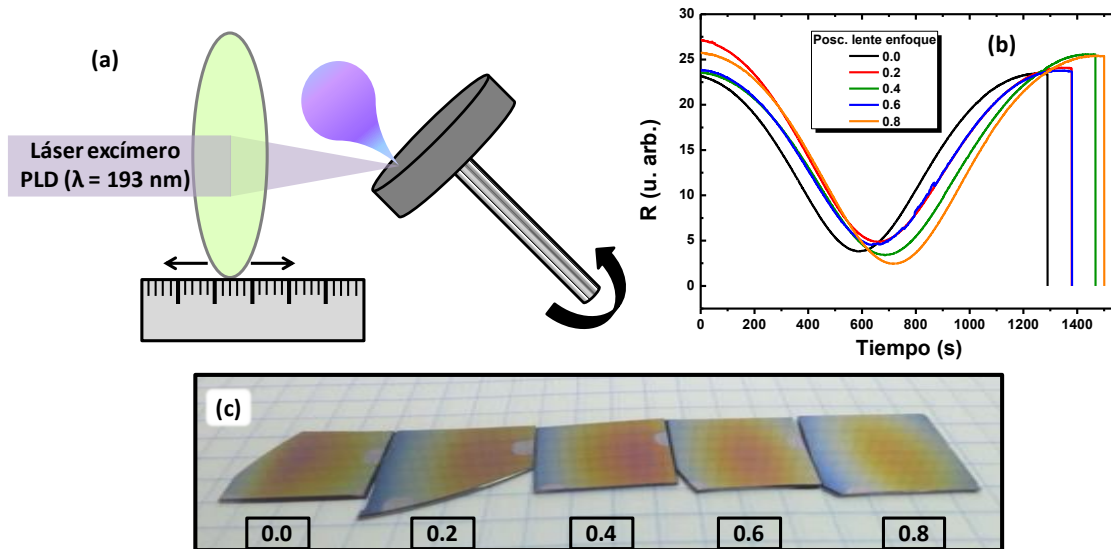
Una vez que se tiene el espesor y tomando en cuenta el tiempo que se tardó el experimento, se obtiene la velocidad de depósito mediante la ecuación (2.1).

$$\text{Velocidad de depósito} = \frac{\text{Espesor final de la lámina}}{\text{Tiempo total del depósito}} \dots\dots\dots (2.1)$$

$$[\text{Velocidad de depósito}] = \frac{\text{nm}}{\text{s}}$$

Se llevaron a cabo dos tipos de calibraciones: *i)* primeramente se realizaron varios depósitos de referencia variando la posición de la lente de enfoque del láser de ablación, figura 2.7(a), esto esencialmente varía el área *spot* de ablación, y con ello a la velocidad de depósito (en la figura 2.7(b) se muestran las curvas de reflectividad in situ para las distintas láminas de referencia) y un depósito más o menos homogéneo, figura 2.7(c); una vez definida la posición de la lente *ii)* también se realizaron varios depósitos de referencia a diferentes tiempos para comprobar la linealidad de la velocidad de depósito, se determinó que dentro de los rangos de las energías de ablación utilizadas (fluencias) y hasta espesores de 1000 nm, la linealidad se preserva con alta reproducibilidad.





**Figura 2.7.** (a) Esquema del arreglo experimental del enfoque del sistema de PLD. (b) Reflectividad *in situ* para 5 posiciones distintas de la lente. (c) Fotografía de los depósitos para las distintas posiciones.

Teniendo en cuenta estos últimos factores, se puede considerar indistintamente que el tiempo de ablación o cantidad de pulsos, producirán el equivalente a una capa con un espesor deseado. Esto es de vital importancia en especial cuando se trabaja con sistemas de multicapas de unos pocos nanómetros de espesor,  $>10 \text{ nm}$ , y de extrema utilidad ya que para el desarrollo de este trabajo se diseñaron sistemas de multicapas, alternando entre el blanco de la matriz y el blanco del dopante, y/o algún co-dopante. Dado que la frecuencia de repetición de los pulsos del láser de ablación es un parámetro que se puede ajustar en cada experimento y este valor es conocido, de tal forma que se pueden asociar una cierta cantidad total de pulsos sobre cada blanco para formar un recubrimiento con un espesor determinado.

Entre las iniciales calibraciones de los depósitos también se variaron las energías de salida del láser de ablación, pero únicamente para satisfacer dos condiciones: *i*) para el caso del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  evitar la metalización del blanco, es decir lograr una erosión homogénea de las especies del blanco, esto es claramente evidente después de un cierto tiempo de ablación, la zona ablacionada del blanco preserva el color blanquecino del  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  o grisáceo del Al (metalización); *ii*) para el caso del SiAlON: lograr una buena transparencia en el rango visible. Es importante mencionar que la fluencia de ablación no fue un parámetro variable en el desarrollo, se fijaron valores específicos para cada blanco.

La estructuración de las láminas delgadas será discutida individualmente en las subsecciones de la Parte II de la sección de resultados, que corresponde al depósito de éstas. En algunos casos se varió la separación de las capas de dopante, en otros la cantidad de dopante por capa y hasta combinaciones de capas de distintos materiales y codopantes.

## 2.3. Caracterizaciones Químicas.

### 2.3.1. Espectroscopía Raman

Los espectros de micro-Raman de los xerogeles se realizaron con la colaboración de la Dra. A. De Andrés del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM-CSIC) empleando el equipo que se muestra en la figura 2.8. Todas las medias fueron llevadas a cabo a temperatura ambiente, utilizando como fuente de excitación un láser de Ar<sup>+</sup> (Melles-Griot, 35-LAP-431, EEUU) con longitud de onda de  $\lambda = 488$  nm. A la salida del láser se dispone de un pre-monocromador (Laserspec III, LS30) para suprimir las líneas del plasma. La luz es enfocada mediante un microscopio (Olympus, BX60M, Japón) dotado de varios objetivos (con aumentos de x10, x20, x50 y x100, y distancias de trabajo son 10.1, 21, 10.6 y 0.21 mm, respectivamente). Éste a su vez está conectado a una cámara de vídeo que permite visualizar la lámina y el área o zona de medida. La señal emitida es recogida por el mismo objetivo y filtrada por un filtro Notch (Kaiser Optical Systems, Holographic Super-Notch-Plus Filter at 488.0 nm, EEUU) para eliminar la luz elástica procedente del láser. La emisión es detectada por un monocromador (Jovin-Yvon, HR 460, Francia) con una red de difracción de 1200 g/mm y una cámara CCD, *Charge Coupled Device* (Jovin-Yvon, Spectrum One CCD, Francia) enfriado con N<sub>2</sub> líquido. El espectro Raman fue calibrado utilizando como referencia un sustrato de Si (100), cuyo pico aparece a 520 cm<sup>-1</sup>. Las condiciones de medida sobre los xerogeles fueron mantenidas constantes, así la potencia de salida del láser utilizada fue de 12 mW y se utilizó el objetivo de x20 aumentos.



**Figura 2.8.** Sistema experimental de micro-Raman del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, ICMM-CSIC.

### 2.3.2. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS).

XPS es una técnica que se usa para determinar el estado químico de los elementos basada en el efecto fotoeléctrico.<sup>32</sup> Ésta consiste en analizar los electrones que emite una muestra sometida a un haz de Rayos-X monocromático. Las fuentes de Rayos-X más utilizadas son Mg K $\alpha$   $h\nu = 1253.6$  eV y Al K $\alpha$   $h\nu = 1486.6$  eV. Estos fotones tienen una longitud de penetración en los sólidos limitada (del orden de 0.1 a 1  $\mu$ m), lo que hace que esta sea una técnica por excelencia para el estudio de superficies. Mediante el acoplo con un dispositivo de erosión, se



pueden obtener perfiles de composición y de esta forma la técnica puede analizar toda la lámina.

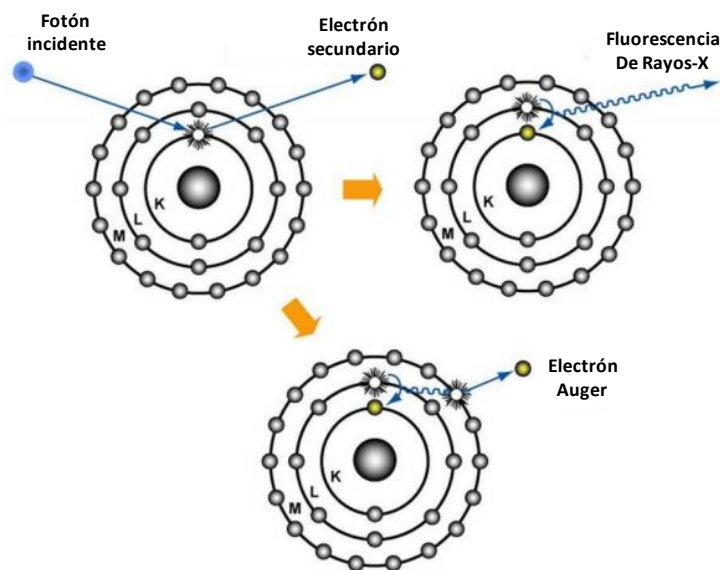
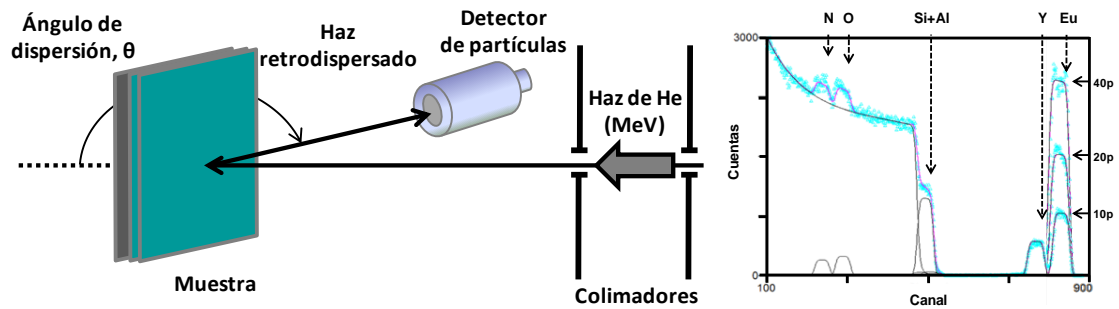


Figura \_\_. Principales procesos fotón-electrón durante el XPS.

Esencialmente, cuando el fotón incidente es absorbido por el átomo de una molécula o sólido da lugar a la ionización, haciendo que se emita un electrón de capa interna, conocido como fotoelectrón. Un electrón de capa externa puede ocupar la posición vacante y liberar energía, es decir ocurre la fluorescencia de Rayos-X; además, esta energía puede ser absorbida por un electrón de capa más externa y adquirir suficiente energía para liberarse, este electrón es conocido como electrón de Auger, figura 2.9. Los espectros adquiridos fueron analizados haciendo uso del software de PHI, MultiPak.

### 2.3.3. Espectrometría de retrodispersión de Rutherford (RBS).

Esta técnica consiste en hacer incidir un haz monocromático de iones sobre la superficie de una lámina, y analizar los iones que sufren interacciones con los átomos de la lámina, en particular el fenómeno de retrodispersión. Algunos de estos iones sufren interacciones elásticas inmediatamente en la superficie, a esta energía de retrodispersión se le denomina energía de barrera de superficie y depende del valor de la masa atómica del elemento analizado. Otra fracción de iones logra penetrar dentro de la lámina, interacciona con los átomos internos y consecuentemente son retrodispersados desde distintas profundidades. Mediante un analizador multicanal se determina el espectro de energía correspondiente al número de partículas retrodispersadas debido a cada uno de los elementos presentes en la lámina, figura 2.10.<sup>33</sup> Los experimentos de RBS fueron llevados a cabo en el *Instituto Superior Técnico (IST)*, *Universidade de Lisboa* y el *Instituto de Plasmas e Fusão Nuclear/Laboratório de Aceleradores e Tecnologias de Radiação*, Bobadela, Portugal, mediante una colaboración con Nuno Barradas y Eduardo Alves. Los espectros se analizaron utilizando el código estándar Ion Beam Analysis (IBA) Nuno's Data Furnace (NDF),<sup>34</sup> que mediante simulaciones se realiza un ajuste que determina la densidad por unidad de área de cada elemento presente en la lámina, en unidades de  $\text{at}/\text{cm}^3$ .



**Figura 2.10.** Esquema del experimento RBS y un ejemplo de una medida y su correspondiente simulación de una lámina de SiAlON:Eu.

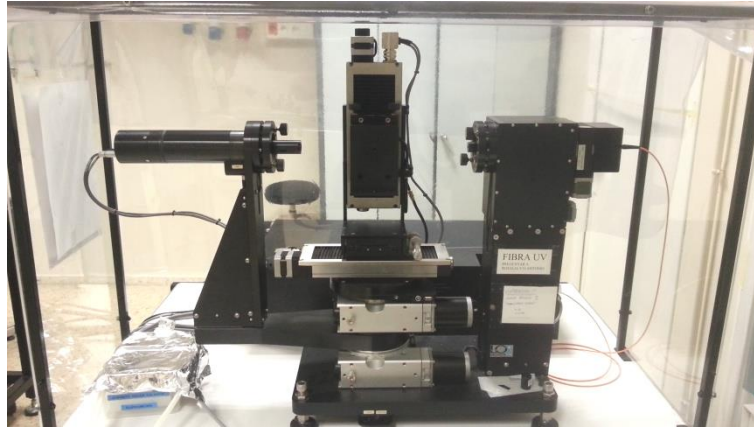
## 2.4. Caracterizaciones Ópticas

### 2.4.1. Elipsometría

Esta técnica se basa en registrar los cambios que sufre la polarización de la luz incidente sobre la superficie de un objeto, de tal forma que si la luz incidente está linealmente polarizada la reflejada estará elípticamente polarizada. Para la interpretación de los resultados experimentales es necesario llevar a cabo simulaciones teóricas con modelos físicos de materiales conocidos, mediante el software WVASE32 se realizan los ajustes apropiados entre la medida de la lámina y la simulada, minimizando el error cuadrático medio (ECM). Mediante esta técnica se obtienen para nuestras láminas delgadas, 3 parámetros esenciales: espesor, índice de refracción ( $n$ ) y coeficiente de extinción ( $k$ ).

El equipo utilizado fue un elipsómetro espectroscópico de ángulo variable modelo VASE (J. A. Woollam Co., Inc., EEUU), figura 2.11, que consta de una fuente de luz en el rango de 200-1700 nm y un polarizador lineal a la salida. La luz que se refleja en la superficie analizada pasa por una “lámina compensadora” y un polarizador rotatorio, denominado analizador. Éste se orienta de modo que el detector mide la intensidad reflejada  $s$  (polarizada perpendicularmente al plano de incidencia) y  $p$  (polarizada paralelamente al plano de incidencia), determinando el valor de  $\tan(\Psi)$  definido como el cociente  $p/s$ . Y la intensidad de la luz reflejada en función del ángulo del analizador determina el cambio de fase ( $\Delta$ ) entre  $s$  y  $p$ . La lámina compensadora se utiliza para eliminar la indeterminación de este valor en  $0^\circ$  y  $180^\circ$ .

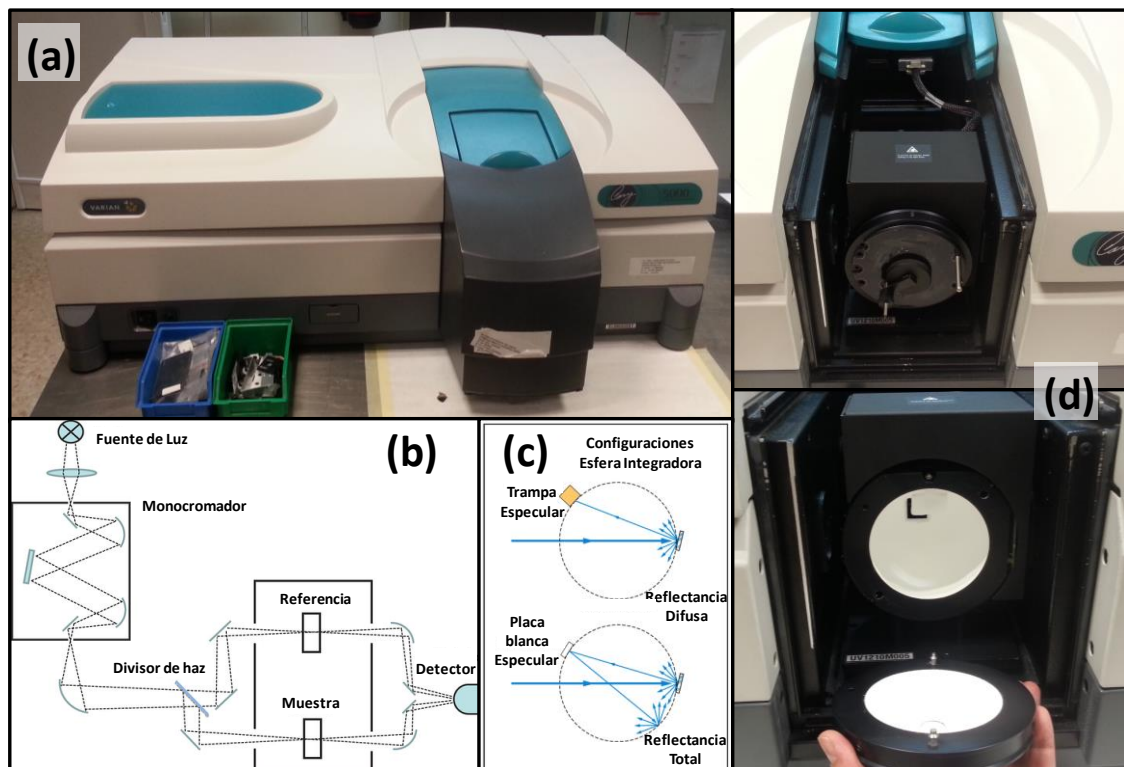
Las condiciones de las medidas fueron preservadas en todos los casos, con rangos típicos de medida de 300 a 1700 nm ( $\approx 0.73 - 4.133$  eV), con ángulos de medidas en  $65^\circ$ ,  $70^\circ$  y  $75^\circ$ ; y para las simulaciones se utilizaron modelos físicos de materiales tipo  $Al_2O_3$ ,  $Si_3N_4$ ,  $TiO_2$  y Cauchy, según fuese el caso.



**Figura 2.11.** Elipsómetro espectroscópico Woollam del Grupo de Procesado Láser del Instituto de Óptica, IO-CSIC.

#### 2.4.2. Espectrofotometría UV-Vis-NIR

Esta técnica consiste en estudiar la interacción de la luz en transmisión o reflexión para poder estimar la absorción de la lámina, en nuestro caso se utilizó un espectrofotómetro VarianCary 5000 (figura 2.12(a)) que tiene fuentes de luz y detectores desde el UV = 180 nm hasta el NIR = 3000 nm. En el modo de transmisión (figura 2.12(b)), las láminas depositadas sobre sílice fundida (*fused silica*) pueden indicar absorciones debidas a los dopantes, por ejemplo picos debidos al Er, y los bordes de absorción que se asocian con la brecha o banda de transición prohibida (*bandgap*).



**Figura 2.12.** (a) Espectrofotómetro Varian-Cary 5000 del Grupo de Procesado Láser del Instituto de Óptica, IO-CSIC. Esquemas de los arreglos de medida (b) en transmisión y (c) en reflexión. (d) Módulo de esfera integradora para las medidas de reflectancia.

En el modo de reflectancia de la figura 2.12(c), se debe de hacer uso de la esfera integradora figura 2.12(d). Como se verá en las sub-secciones de la Parte I de los resultados, la reflectancia puede determinar bandas o picos debidos a la presencia de a los dopantes, por ejemplo Er, y además el borde de absorción del TiO<sub>2</sub> en el UV está asociado con el *bandgap*, mediante análisis matemáticos como Kubelka-Munk y la extrapolación de Tauc.

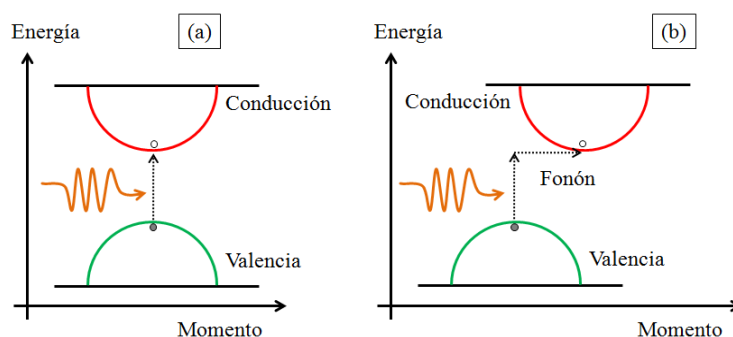
Cabe mencionar que la transformada de Kubelka-Munk (KM) puede utilizarse tanto para materiales con *bandgap* directo como indirecto. La interpretación apropiada de los resultados es un factor crítico para obtener resultados apropiados. Las expresiones matemáticas de las transformaciones de KM son:

$$\text{Bandgap Indirecto: } (F(R) * hv)^{1/2}$$

$$\text{Bandgap Directo: } (F(R) * hv)^2$$

donde para ambos casos  $F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R}$ , y R es la reflectancia medida de la lámina.

Es importante mencionar la distinción entre estos dos tipos de *bandgap*, considerando un modelo simplificado del diagrama de energías de las bandas de conducción-valencia como el de la figura 2.13, típicamente en materiales como TiO<sub>2</sub> la transformación utilizada es la indirecta ya que parte de la radiación UV (fotones) es absorbida por el material masivo y la transición entre las bandas se logra por medio de transferencia de energía en forma de fonones; en el caso más simple la transición se logra con la simple absorción de la energía de los fotones. La energía del *bandgap* está relacionada con la separación entre estas dos bandas de conducción-valencia.



**Figura 2.13.** Diagrama simplificado de las energías entre las bandas de conducción para semiconductores con *bandgap* (a) directo y (b) indirecto.

Usualmente el TiO<sub>2</sub> suele representarse como un semiconductor de *bandgap* indirecto,<sup>35</sup> por ejemplo: cuando es producido por depósito láser pulsado (*Pulsed Laser Deposition*, PLD)<sup>36</sup> o erosión catódica (*Sputtering*)<sup>37</sup>. Sin embargo, Reddy *et al.*<sup>38,39</sup> y Serpone *et al.*<sup>40,41</sup> estudiaron TiO<sub>2</sub> producidos mediante hidrólisis y/o sol-gel y encontraron una relación entre el tamaño del cristal y la posibilidad del comportamiento con *bandgap* directo, y éste ocurre cuando se tienen tamaños de cristales de la matriz de TiO<sub>2</sub> inferiores a 10 nm, debido a un "*quantum size effect*", por ello hizo la comparación para sus muestras y como referencia también analizó polvos comerciales de TiO<sub>2</sub> de Sigma-Aldrich, llevando a cabo ambas transformaciones de Kubelka-Munk (KM).

### 2.4.3. Luminiscencia

Se define a luminiscencia como el fenómeno de emisión de luz debido a la transferencia de energía, sin incluir a la incandescencia (temperaturas cercanas al punto de fusión). Esta emisión ocurre cuando dicha energía absorbida por el material es liberada de forma radiativa (no dispersada internamente) desde niveles energéticos internos discretos, que son característicos de cada material o elemento luminiscente. En la figura 2.14 se muestran algunos ejemplos de luminiscencias en función del tiempo de emisión.

De forma genérica, la luminiscencia puede clasificarse por el mecanismo de excitación-emisión:

- i. Luminiscencia Químico-, Bio-, Electroquímica: inducidas por reacciones químicas, bioquímicas por organismos vivos o como resultado de una reacción inducida electroquímicamente.
- ii. Electro-luminiscencia (EL): como resultado del paso de corriente eléctrica.
- iii. Cátodo-luminiscencia (CL): luminiscencia debido al bombardeo con electrones (aditamento de la microscopía electrónica de barrido).
- iv. Tribo-, Piezo-, Sonoro- luminiscencia: como resultado de un esfuerzo mecánico o estrés excesivo inducido sobre un material.
- v. Radio- luminiscencia: cuando es bombardeada por radiación ionizante.
- vi. Termo-luminiscencia (TL): liberación de energía que es retenida mediante defectos de la red interna del material, cuando es calentado por debajo de su temperatura de incandescencia. Este fenómeno puede retener la luminiscencia hasta por siglos, es por ello que suele usarse como herramienta de fechado.
- vii. Fotoluminiscencia (*photoluminescence*, PL): debido a la absorción de fotones con más altas energías (*down-conversion*) o múltiples fotones con energías menores (*up-conversion*). Ésta a su vez suele subdividirse en dos grandes grupos en función del tiempo que tardan en liberar el exceso de energía: fluorescencia (típicamente nanosegundos) y fosforescencia (desde milisegundos hasta horas).

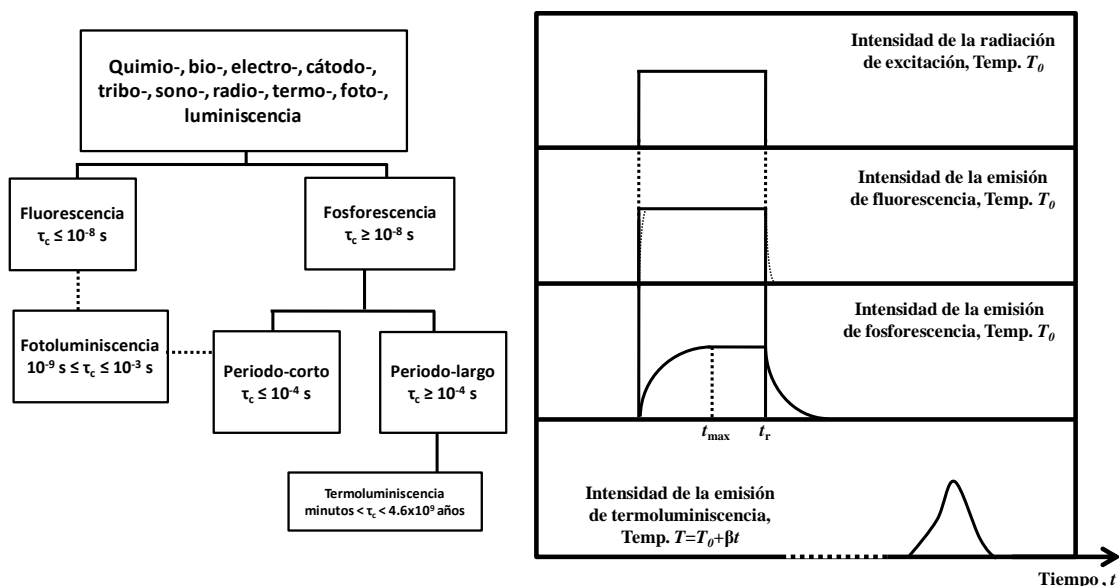
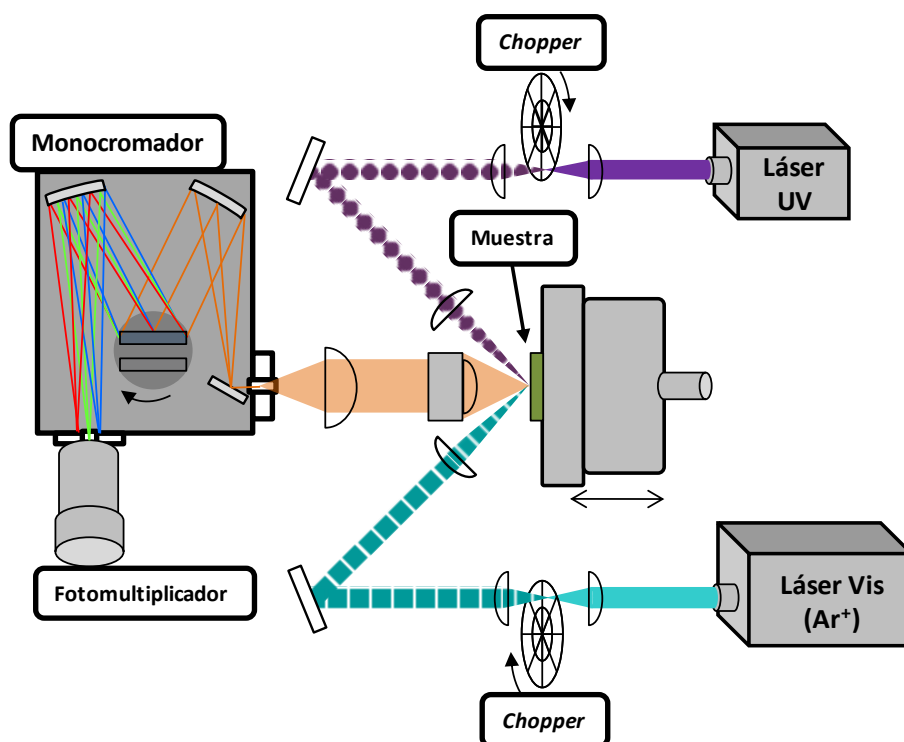


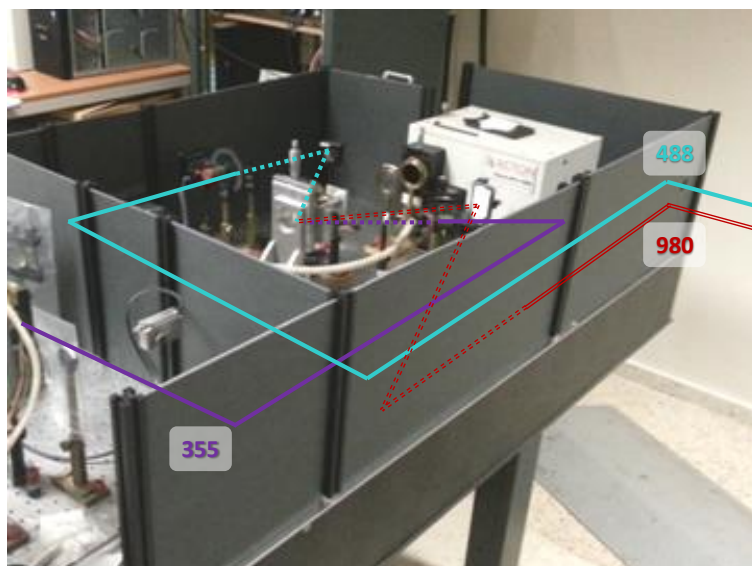
Figura 2.14. Clasificación general de los fenómenos de luminiscencia en función del tiempo de emisión.

#### 2.4.4. Fotoluminiscencia (*Photoluminescence*, PL)

El sistema experimental de fotoluminiscencia (PL) utilizado para el desarrollo de las medidas y obtención de resultados de esta tesis se puede ver en el esquema de la figura 2.15, el cual consiste esencialmente de un haz láser que es segmentado en “pulsos” por un *chopper* (esto es necesario para las medidas de tiempo de vida de emisiones), el sistema colecta la luz emitida por la lámina y toma el mayor ángulo sólido posible gracias a la implementación de un objetivo de microscopio Mitutoyo M Plan NIR 10x de distancia focal corta (30.5 mm), esta fue una de las mejoras a la sensibilidad de colección y detección de emisiones en el Vis-NIR del sistema de PL durante el desarrollo de la tesis, la emisión es resuelta espectralmente por un monocromador tipo Czerny-Turner marca Acton Spectra modelo Pro300i de 30 cm longitud focal, que cuenta con dos redes de difracción para cada rango específico: 300 y 1200 líneas/mm para IR y visible, respectivamente. Acoplado al monocromador se disponen de fotomultiplicadores (PMT) específicos para los rangos de medición: Hamamatsu H10330N-75 (IR) y EMI 9659QB-S20 (Visible), la figura 2.16 muestra el sistema de PL con los caminos ópticos de los distintos haces láser de bombeo. La señal extraída de los PMT's es amplificada mediante *lock-in* y compilada por un ordenador. Para las medidas de tiempo de vida la señal se modula en el chopper a una frecuencia de 20Hz, las curvas obtenidas se ajustaron a decaimientos de tipo exponencial. Lo anterior únicamente se utilizó para la medidas sobre el  $\text{Er}^{3+}$  ya que suelen ser típicamente de milisegundos, para el caso del Eu se esperan tiempos de milisegundos para  $\text{Eu}^{3+}$  y microsegundos para  $\text{Eu}^{2+}$ ,<sup>42</sup> un chopper mecánico no es capaz de alcanzar los cortes del haz para medir el decaimiento de la emisión, y la implementación de moduladores acusto-ópticos no se logró incluir en esta memoria.



**Figura 2.15.** Esquema del sistema de fotoluminiscencia (PL) del Grupo de Procesado Láser del Instituto de Óptica, IO-CSIC.



**Figura 2.16.** Sistema experimental de fotoluminiscencia (PL) del Grupo de Procesado Láser del Instituto de Óptica, IO-CSIC.

Para los análisis de fotoluminiscencia (PL), se dispuso de tres fuentes láser para los distintos rangos de bombeo o excitación de las láminas. En la tabla 2.1 se muestra de manera resumida las principales longitudes de onda para cada región espectral.

Rango	UV	Visible	IR
Láser	Laser de semiconductor bombeado ópticamente (OPSL)	Gas Ar <sup>+</sup>	Cristal Ti:Zafiro (bombeado con Nd:YAG @ 532 nm)
Longitud(es) de Onda [nm]	355	457, 476, 488, 496, 501, 514	800-1000

**Tabla 2.1.** Láseres disponibles para los análisis de PL, del Grupo de Procesado Láser del Instituto de Óptica, IO-CSIC.

Se tiene que tomar en consideración que la intensidad de PL está directamente relacionada con la fracción de iones activos de Er ( $N_{Er\_act}$ ) y el tiempo de vida de la PL ( $\tau$ ) medido en 1532 nm, éstos se relacionan mediante la ecuación 2.2.

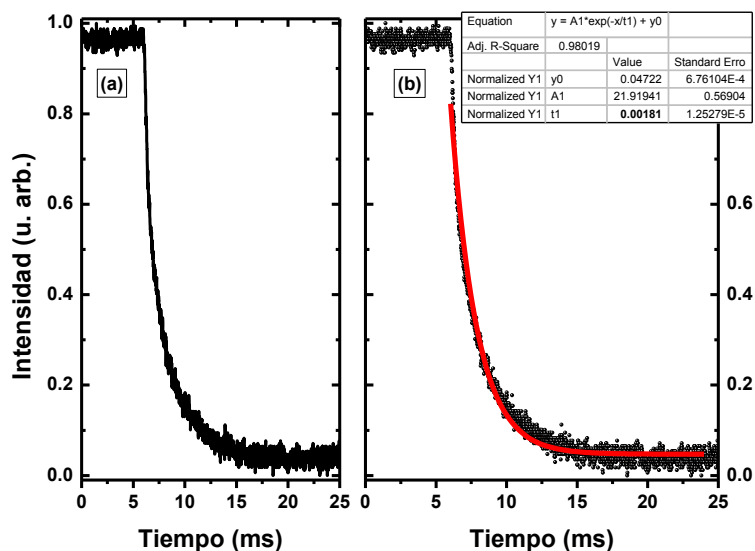
$$I_{PL} \propto N_{Er\_act} \frac{\tau}{\tau_{rad}} \quad (2.2)$$

donde,  $1/\tau = 1/\tau_{rad} + 1/\tau_{no-rad}$ , y sus componentes  $\tau_{rad}$  es el tiempo radiativo intrínseco de los iones de Er que puede ser considerado una constante y  $\tau_{no-rad}$  la componente del tiempo de vida ligado a eventos de des-excitación implicando procesos no radiativos.<sup>43</sup>

La componente del tiempo de vida de la emisión estudiada en 1532 nm se realizó mediante el corte o "*choppeado*" del haz, esto hace convierte al haz continuo en una serie pulsos con un intervalo de tiempo fijo, para ello se utilizan *choppers* mecánicos, como se mostró en la figura \_\_\_ de la sección experimental. Mientras el chopper deja pasar el haz se lleva a cabo la



excitación total de la lámina, y cuando el chopper bloquea al haz se des-excita totalmente la lámina, figura 2.17(a).



**Figura 2.17.** (a) Medida experimental de la intensidad de PL a una longitud de onda específica (1532 nm para el caso del  $\text{TiO}_2\text{:Er}$ ) después de que el *chopper* interrumpe la excitación. (b) ajuste matemático de una función de decaimiento

El decaimiento de la señal se ajusta mediante una función de decaimiento exponencial simple del tipo:

$$y = y_0 + Ae^{-x/t} \quad (2.3)$$

donde,  $y_0$  y  $A$  son constantes y  $t$  el tiempo de vida de la emisión, en la figura 2.17(b) se muestra un ejemplo de este ajuste.

#### 2.4.5. Fluorimetría. Excitación & Emisión.

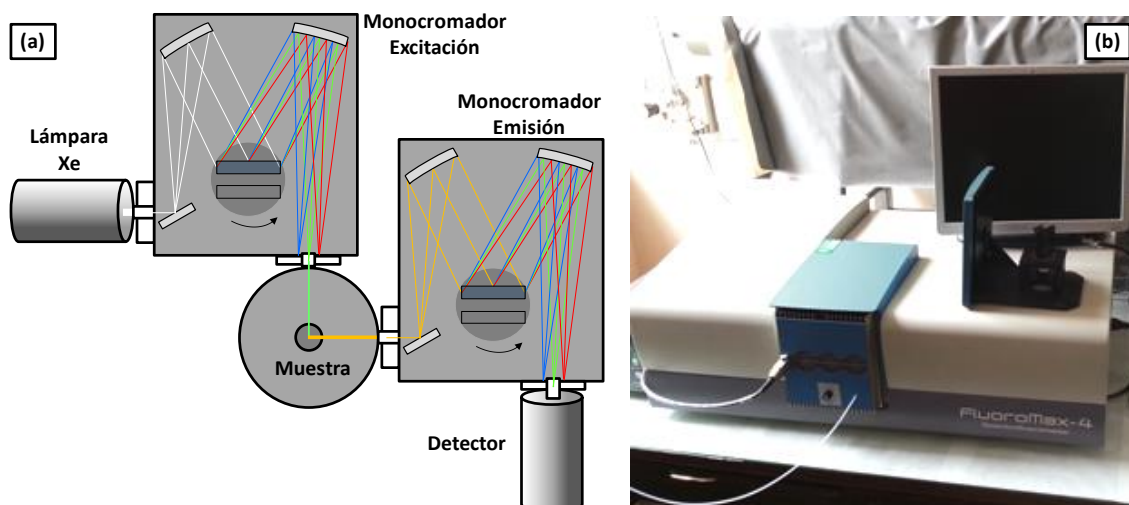
Esta técnica es un complemento y/o extensión a los estudios de fotoluminiscencia, ya que puede obtener los espectros de excitación y emisión a longitudes de onda específicas de las láminas analizadas. Las medidas fueron llevadas a cabo en un equipo Horiba FluoroMax-4, en el Instituto de Química Física Rocasolano del CSIC En la figura 2.18 se presenta un esquema genérico del diseño de un fluorímetro, éste consta de una fuente de luz (lámpara de xenón), un monocromador de excitación, el compartimiento de la lámina a estudiar, un monocromador de emisión y un detector.

En el modo de emisión se selecciona una longitud de onda para excitar a la lámina (en el monocromador de excitación), usualmente se escoge alguna que coincida con las líneas del láser con las que se dispone para la fotoluminiscencia, y se obtiene de una forma similar el espectro de emisión.

En el modo de excitación se selecciona una longitud de onda de observación (en el monocromador de emisión), usualmente el máximo de la emisión, mientras se varían las longitudes de onda en el monocromador de excitación, de tal forma que se obtiene un



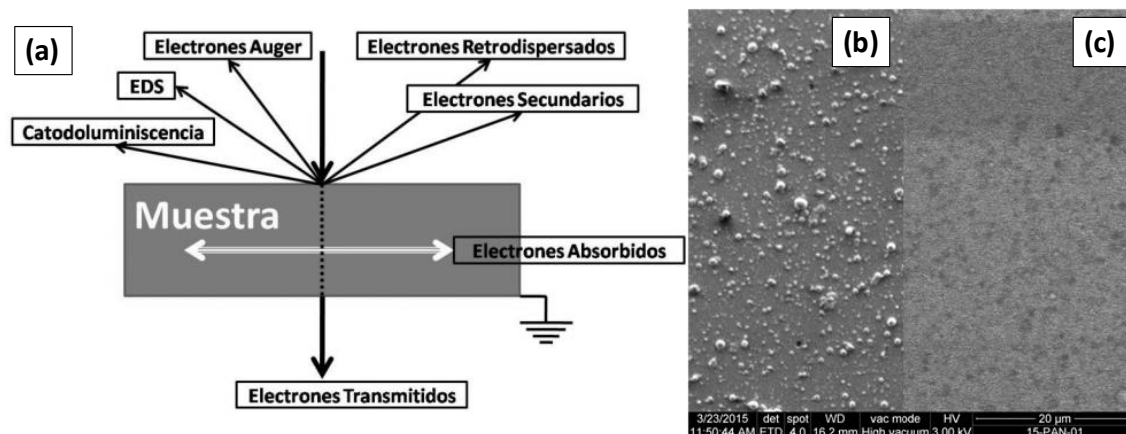
espectro que indica los máximos de excitación que producen la emisión que se esté analizando.



**Figura 2.18.** (a) Esquema general de un sistema de Fluorimetría. (b) Espectro-fluorímetro del Instituto de Química Física Rocasolano del CSIC.

#### 2.4.6. Catodoluminiscencia (Cathodoluminescence, CL)

Esta técnica usualmente se encuentra como un accesorio en los equipos de microscopía electrónica de barrido (SEM), ésta aprovecha el haz de electrones que se utilizan para formar una imagen pero en este caso para transferir la energía cinética de los electrones a las láminas, de forma análoga a la PL pero la energía de los electrones suele ser mucho mayor, ya que con aceleraciones de  $\text{kV} \propto \text{keV}$ , se pueden llegar a excitar todos niveles de emisión de los materiales analizados, inclusive se puede tener sensibilidad a distintas profundidades, figura 2.19(a). Las medidas fueron llevadas a cabo en el Museo Nacional de Ciencias Naturales de Madrid. En la figura 2.19(b) se puede observar el ejemplo de una micrografía generada por electrones secundarios, y (c) una imagen de CL de la misma lámina.

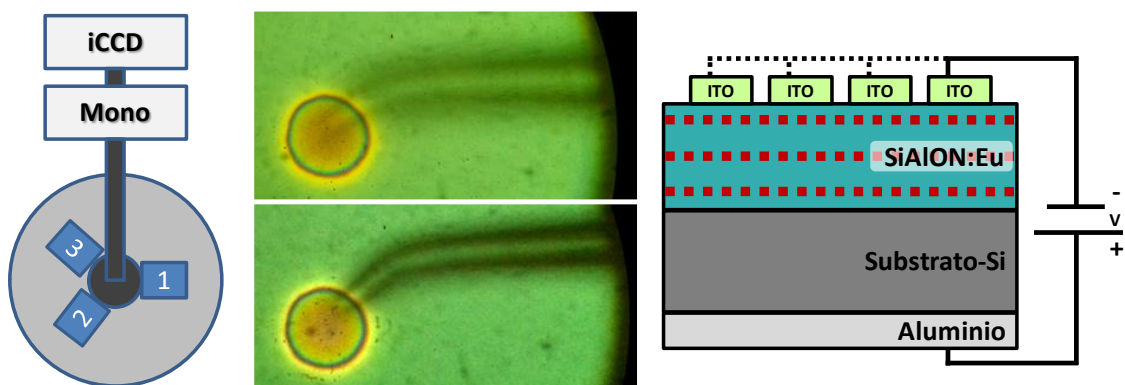


**Figura 2.19.** (a) Esquema transversal de los principales interacciones electrón-muestra. (b) Imagen SEM de electrones secundarios. (c) Imagen de CL, donde las zonas claras corresponden a la luminiscencia y las oscuras a la ausencia de ésta.

### 2.4.7. Electroluminiscencia (*Electroluminescence*, EL)

Esta técnica se basa en hacer pasar corriente eléctrica para transferir la energía a los materiales luminiscentes, usualmente se monitoriza la corriente eléctrica que se induce al aplicar un potencial eléctrico obteniendo una curva característica corriente-voltaje (I-V), al mismo tiempo se puede coleccionar la luz mediante un fotomultiplicador o un monocromador para resolver espectralmente la emisión. La preparación de los dispositivos ITO y las iniciales medidas eléctricas y electroluminiscentes, fueron llevadas a cabo mediante una estrecha colaboración con el ahora Dr. Joan Manel Ramírez, y posteriormente se hizo una visita para continuar estos estudios al Grupo de Optoelectrónica, MIND-IN2UB, del Departamento de Electrónica de la Universidad de Barcelona del Dr. Blas Garrido.

En la figura 2.20, a la izquierda se muestra un esquema del sistema de medida y colección, en donde se tiene la capacidad de medir hasta 3 muestras distintas sobre la base conductora y los correspondientes aditamentos de colección de la luz emitida. En el centro una fotografía de un dispositivo antes y después de una medida I-V, en algunos de los casos la zona de contacto sufrió daños irreversibles y se observaron puntos dentro de los dispositivos. A la derecha un esquema de corte transversal del sistema muestra-EL, el contacto inferior fue una capa continua de aluminio que es la que hace el contacto con la base conductora y los contactos superiores se obtienen mediante el depósito por *sputtering* de óxido de estaño-indio (ITO) y cubriendo la lámina con una máscara con huecos de tamaños conocidos (150  $\mu\text{m}$  de diámetro) dispositivos.



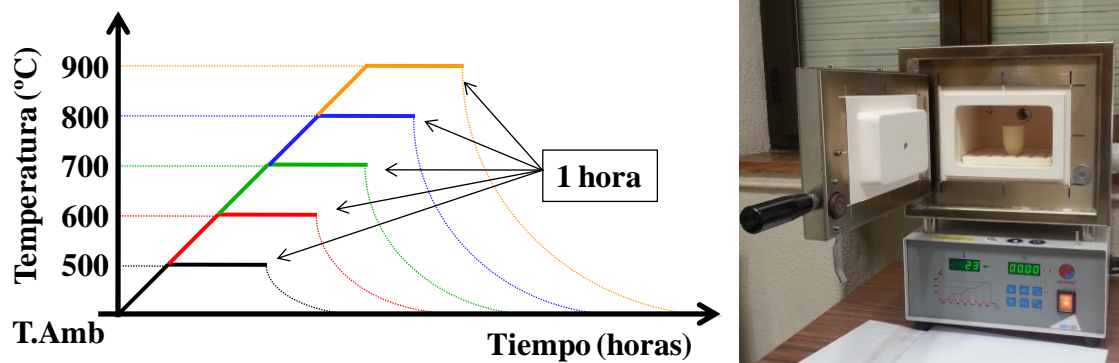
**Figura 2.20.** A la izquierda, un esquema del sistema de EL, indicando las tres posibles zonas donde se pueden medir las láminas y sus detectores; en el centro una fotografía de uno de los dispositivos medidos y los contactos eléctricos superiores, antes y después de una medida I-V; y a la derecha un esquema de un corte transversal del sistema muestra-EL.

### 2.4.8. Tratamientos Post-depósito

#### 2.4.8.1. Térmicos

La luminiscencia de los iones de tierra rara se ve afectada fuertemente por su entorno químico, desde la presencia de compuestos que pueden absorber o disminuir las emisiones, (i.e. -OH's) hasta el estado de oxidación del material luminiscente (típicamente 3+ en los lantánidos). Una forma común de disminuir defectos y mejorar el estado de oxidación es mediante tratamientos térmicos. Para el desarrollo de este trabajo se utilizó un horno convencional marca Mestra modelo HP-25. Los tratamientos fueron programados en pasos de 100 °C durante 1 hr, iniciando en 300 °C y llegando hasta los 900 °C.

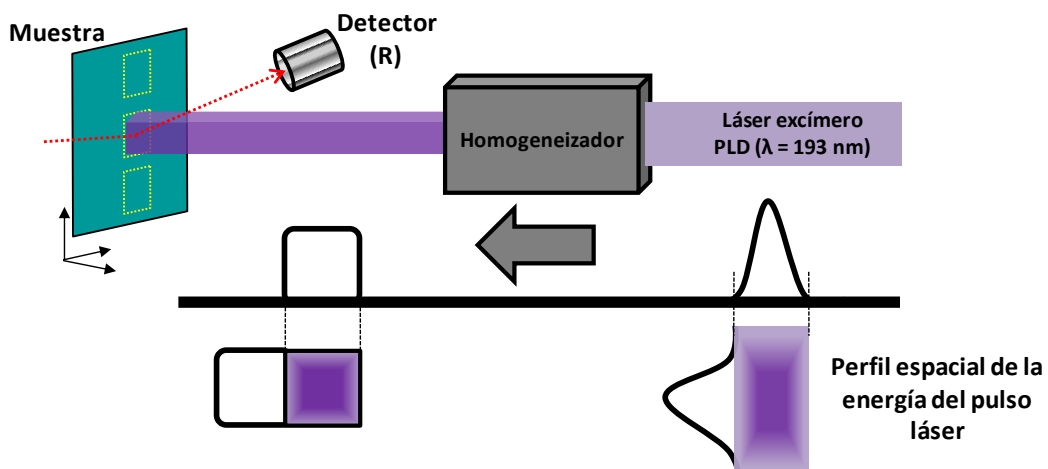
Los tratamientos térmicos se llevaron a cabo tanto en los xerogeles de  $\text{TiO}_2$  como en todas las series de láminas delgadas, la figura 2.21 representa una gráfica esquematizando una serie de tratamientos térmicos de 500–900 °C. En todos los casos se iniciaron los tratamientos desde temperatura ambiente con una velocidad de calentamiento de 10°C/min hasta la temperatura deseada, y se ésta se mantuvo durante 1 hora, posteriormente se dejaron enfriar libremente sin el uso de agentes agregados ni gases reductores.



**Figura 2.21.** Gráfica esquematizada de una serie de tratamientos térmicos, donde se indica que todos los tratamientos comenzaron desde temperatura ambiente. A la derecha una fotografía del horno utilizado.

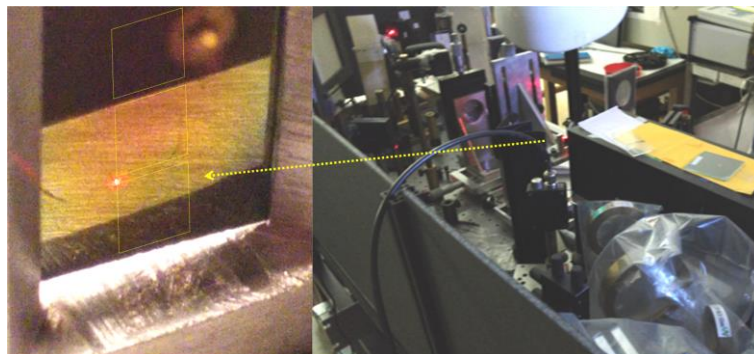
#### 2.4.8.2. Tratamiento por láser (Laser Annealing)

Otra forma de activar e inducir cambios químicos en la matriz de los materiales luminiscentes es hacer uso de los láseres para inducir procesos de recocido rápidos conocidos en la literatura anglosajona como “*laser annealing*” ( $\lambda = 193 \text{ nm}$ ), en la figura 2.22 se muestra un esquema simplificado del sistema experimental. Estos tratamientos fueron llevados a cabo con la colaboración del Dr. Ramón Peláez.<sup>44</sup> Para este tratamiento se probó irradiar con distintos pulsos en mismo *spot* variando desde uno hasta 100 en el mayor de los casos, siempre sobre láminas sin tratamientos previos (*AsGrown*). Adicionalmente se monitoriza *in situ* el cambio en la reflectividad con cada uno de los pulsos, esto da una indicación de modificación de las propiedades superficiales, posteriormente se pueden llevar a cabo las distintas técnicas de caracterización, en particular fotoluminiscencia.



**Figura 2.22.** Esquema experimental de la homogeneización del pulso de irradiación, abajo se ejemplifican de manera general el cambio del perfil de la distribución de energía del pulso.

En la figura 2.23 se muestran dos fotografías del arreglo experimental dispuesto en el IO-CSIC y de una de las láminas de referencia de SiAlON. A pesar de que esta técnica se exploró de forma muy breve, se pudo probar su potencial para trabajos a futuro.



**Figura 2.23.** Fotografías del arreglo experimental de homogeneización de haz y de las áreas irradiadas.

## Referencias

- <sup>1</sup> Y. Narukawa, M. Ichikawa, D. Sanga, M. Sano, T. Mukai, "White light emitting diodes with super-high luminous efficacy", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **43** (2010) 354002.
- <sup>2</sup> G.C. Righini, U. Caldiño, C. Falcony, M. Ferrari, S. Pelli, "Rare-Earth Phosphors for the Control of WLED's Colour Output: State of the Art", *2014 16th International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON), Graz*, (2014) 1-4.
- <sup>3</sup> P.F. Smet, A.B. Parmentier, D. Poelman, "Selecting Conversion Phosphors for White Light-Emitting Diodes", *Journal of the Electrochemical Society*, **158**(6) (2011) R37.
- <sup>4</sup> H.A. Höppe, "Recent Developments in the Field of Inorganic Phosphors", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48** (2009) 3572.
- <sup>5</sup> Z. Xia, Z. Xu, M. Chen, Q. Liu, "Recent developments in the new inorganic solid-state LED phosphors", *Dalton Trans.*, **45** (2016) 11214.
- <sup>6</sup> E.F. Schubert, J.K. Kim, "Solid-State Light Sources Getting Smart", *Science*, **308**(5726) (2005) 1274.
- <sup>7</sup> R.J. Xie, N. Hirosaki, "Silicon-based oxynitride and nitride phosphors for white LEDs—A review", *Science and Technology of Advanced Materials*, **8** (2007) 588.
- <sup>8</sup> S. Ye, F. Xiao, Y.X. Pan, Y.Y. Ma, Q.Y. Zhang, "Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: Recent advances in materials, techniques and properties", *Materials Science and Engineering R*, **71** (2010) 1.
- <sup>9</sup> A. Bahtat, M.C. Marco de Lucas, B. Jacquier, B. Varrel, M. Bouazaoui, J. Mugnier, "IR luminescence decays and radiative lifetime of the  $^4I_{13/2}$  level in  $Er^{3+}$  doped sol-gel  $TiO_2$  planar waveguides", *Opt. Mater.*, **1997**, 7, 173–179.
- <sup>10</sup> A. Polman, F.C.J.M. van Veggel, "Broadband sensitizers for erbium-doped planar optical amplifiers: review", *J. Opt. Soc. Am. B*, **2004**, 21, 871.
- <sup>11</sup> R. Serna, M.J. De Castro, J.A. Chaos, C.N. Afonso, I. Vickridge, "The role of  $Er^{3+}$ - $Er^{3+}$  separation on the luminescence of  $Er$ -doped  $Al_2O_3$  films prepared by pulsed laser deposition", *Appl. Phys. Lett.*, **75**(26) (1999) 407.
- <sup>12</sup> A. Bahtat, M. Bouazaoui, M. Bahtat, C. Garapon, B. Jacquier, J. Mugnier, "Up-conversion fluorescence spectroscopy in  $Er^{3+}$ : $TiO_2$  planar waveguides prepared by a sol-gel process", *Journal of Non-Crystalline Solids*, **202** (1996) 16.
- <sup>13</sup> W. Luo, C. Fu, R. Li, Y. Liu, H. Zhu, X. Chen, " $Er^{3+}$ -Doped Anatase  $TiO_2$  Nanocrystals: Crystal-Field Levels, Excited-State Dynamics, Upconversion, and Defect Luminescence", *Small*, **7**(21) (2011) 3046.
- <sup>14</sup> R. Pazik, A. Ziecina, B. Pozniak, M. Malecka, L. Marciniaka, R.J. Wiglus, "Up-conversion emission and in vitro cytotoxicity characterization of blue emitting, biocompatible  $SrTiO_3$  nanoparticles activated with  $Tm^{3+}$  and  $Yb^{3+}$  ions", *RSC Adv.*, **6** (2016) 39469.
- <sup>15</sup> C. Zhong, H. Ji, R. Li, J. Wang, Z. Li, X. Sun, P. Yang, "Facile preparation and fluorescence enhancement of yolk-like  $Ag@Y_2O_3:Yb^{3+}, Tm^{3+}$  hollow structured composite", *RSC Adv.*, **4** (2014) 6696.

- <sup>16</sup> G.S. Maciel, N. Rakov, "Photon conversion in lanthanide-doped powder phosphors: concepts and applications", *RSC Adv.*, **5** (2015) 17283.
- <sup>17</sup> D. Jia, X. J. Wang, W. Jia, W. M. Yen, "Persistent energy transfer in  $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Tb}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ", *Journal of Applied Physics*, **93** (2003)148.
- <sup>18</sup> F. Yu, J. Yang, A.C.A. Delsing, B.H.T. Hintzen, "Preparation, characterization and luminescence properties of porous  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics with  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  as sintering additive", *Journal of Luminescence*, **130** (2010) 2298.
- <sup>19</sup> C.A. Kodaira, H.F. Brito, O.L. Malta, O.A. Serra, "Luminescence and energy transfer of the europium (III) tungstate obtained via the Pechini method", *Journal of Luminescence*, **101** (2003) 11.
- <sup>20</sup> R.J. Xie, N. Hirosaki, K. Sakuma, Y. Yamamoto, M. Mitomo, " $\text{Eu}^{2+}$ -doped  $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$ : A yellow phosphor for white light-emitting diodes", *Appl. Phys. Lett.*, **84**(26) (2004) 5404.
- <sup>21</sup> R.J. Xie, N. Hirosaki, M. Mitomo, Y. Yamamoto, T. Suehiro, K. Sakuma, "Optical Properties of  $\text{Eu}^{2+}$  in  $\alpha\text{-SiAlON}$ ", *J. Phys. Chem. B*, **108**(32) (2004) 12027.
- <sup>22</sup> S. Núñez-Sánchez, P.M. Roque, R. Serna, A.K. Petford-Long, "Si nanoparticle- $\text{Er}^{3+}$  coupling through contact in as-deposited nanostructured films", *Appl. Phys. Lett.*, **98**(15) (2011) 151109.
- <sup>23</sup> Z. Liang, F. Mo, X. Zhang, L. Zhou, "Luminescence of the  $\text{LiMgBO}_3\text{:Eu}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  phosphor", *Journal of Luminescence*, **151** (2014) 47.
- <sup>24</sup> I. Padilla-Rosales, R. Martinez-Martinez, G. Cabañas, C. Falcony, "The effect of  $\text{Bi}^{3+}$  and  $\text{Li}^{3+}$  co-doping on the luminescence characteristics of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped aluminum oxide films", *Journal of Luminescence*, **165** (2015) 185.
- <sup>25</sup> M. Fujii, M. Yoshida, Y. Kanzawa, S. Hayashi, K. Yamamoto, "1.54  $\mu\text{m}$  photoluminescence of  $\text{Er}^{3+}$  doped into  $\text{SiO}_2$  films containing Si nanocrystals: Evidence for energy transfer from Si nanocrystals to  $\text{Er}^{3+}$ ", *Appl. Phys. Lett.*, **71**(9) (1997) 1198.
- <sup>26</sup> P.G. Kik, M.L. Brongersma, A. Polman, "Strong exciton-erbium coupling in Si nanocrystal-doped  $\text{SiO}_2$ ", *Appl. Phys. Lett.*, **76**(17) (2000) 2325
- <sup>27</sup> Sara Núñez Sánchez (2010) "Nanoengineering Si NPs and  $\text{Er}^{3+}$  distributions in co-doped  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  thin films: Study of the energy transfer process towards the enhancement of the light emission at 1.5  $\mu\text{m}$ ", Tesis de Doctorado, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, España.
- <sup>28</sup> Pulsed Laser Deposition of Thin Films, D.B. Chrisey, G.K. Hubler (Editores), Wiley, New York, 1994.
- <sup>29</sup> M. Stafe, A. Marcu, N.N. Puscas, "Pulsed Laser Ablation of Solids. Basics, Theory and Applications" Springer, 2014.
- <sup>30</sup> O. Olea-Cardoso, E. Camps, L. Escobar-Alarcón, S. Muhl, S.E. Rodil, M.A. Camacho-Lopez , E. Haro-Poniatowski, "a-C thin film deposition by laser ablation", *Thin Solid Films*, **433** (2003) 27.
- <sup>31</sup> L. Escobar-Alarcón, A. Arrieta, E. Camps, S. Romero, S. Muhl, M.A. Camacho-López, "a-CN thin film properties as a function of laser ablation plasma parameters", *Diamond & Related Materials*, **16** (2007) 1291.
- <sup>32</sup> G.C. Smith, "Surface analysis by electron spectroscopy, measurement and interpretation". New York: Plenum, 1994.
- <sup>33</sup> Backscattering Spectrometry, W.-K. Cgu, J.W. Mayer, M.A. Nicolet. Academic Press, USA, 1978.
- <sup>34</sup> N.P. Barradas, C. Jeynes, *Nucl. Instrum Methods Phys. Res. B*, **266** (2008) 1875.
- <sup>35</sup> D.A.H. Hanaor, C.C. Sorrell, "Review of the anatase to rutile phase transformation", *J. Mater. Sci.*, **46** (2011) 855.
- <sup>36</sup> L. Escobar-Alarcón, J. Pérez-Álvarez, D. Solís-Casados, Enrique Camps, S. Romero, J. Jiménez-Becerril, "Preparation of  $\text{Co:TiO}_2$  thin films by crossed-beam pulsed laser deposition", *Appl Phys A*, **110** (2013) 909.
- <sup>37</sup> E. Camps, V.H. Castrejón-Sánchez, M. Camacho-López, R. Basurto, "Influence of the nitriding process on the band-gap of  $\text{TiO}_2$  thin films with phase mixture", *Thin Solid Films*, **581** (2015) 54.
- <sup>38</sup> K.M. Reddy, S.V. Manorama, A.R. Reddy, "Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles", *Materials Chemistry and Physics*, **78** (2002) 239.
- <sup>39</sup> K.M. Reddy, C.V.G. Reddy, S.V. Manorama, "Preparation, Characterization, and Spectral Studies on Nanocrystalline Anatase  $\text{TiO}_2$ ", *Journal of Solid State Chemistry*, **158** (2001) 180.
- <sup>40</sup> N. Serpone, D. Lawless, R. Khairutdinov, "Size Effects on the Photophysical Properties of Colloidal Anatase  $\text{TiO}_2$  Particles: Size Quantization or Direct Transitions in This Indirect Semiconductor?", *J. Phys. Chem.*, **99** (1995) 16646.
- <sup>41</sup> N. Serpone, "Is the Band Gap of Pristine  $\text{TiO}_2$  Narrowed by Anion- and Cation-Doping of Titanium Dioxide in Second-Generation Photocatalysts?", *J. Phys. Chem. B*, **110** (2006) 24287.

---

<sup>42</sup> A. Herrmann, S. Fibikar, D. Ehrt, "Time-resolved fluorescence measurements on Eu<sup>3+</sup>- and Eu<sup>2+</sup>-doped glasses", *Journal of Non-Crystalline Solids*, **355** (2009) 2093.

<sup>43</sup> G.N. van den Hoven, E. Snoeks, A. Polman, J.W.M. van Uffelen, Y.S. Oei, M.K. Smit, "Photoluminescence characterization of Er-implanted Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films", *Appl. Phys. Lett.*, **62** (1993) 3065

<sup>44</sup> C.E. Rodríguez, R.J. Peláez, C.N. Afonso, S. Riedel, P. Leiderer, D. Jimenez-Rey, A. Climent- Font, "Plasmonic response and transformation mechanism upon single laser exposure of metal discontinuous films", *Appl. Surf. Sci.*, **302** (2014) 32.

## **3. Resultados**

**Parte I: Emisión de  
luz en sistemas  
nanoparticulados de  
TiO<sub>2</sub>: Xerogeles**



## **3.1. TiO<sub>2</sub> dopados con Er y Eu**

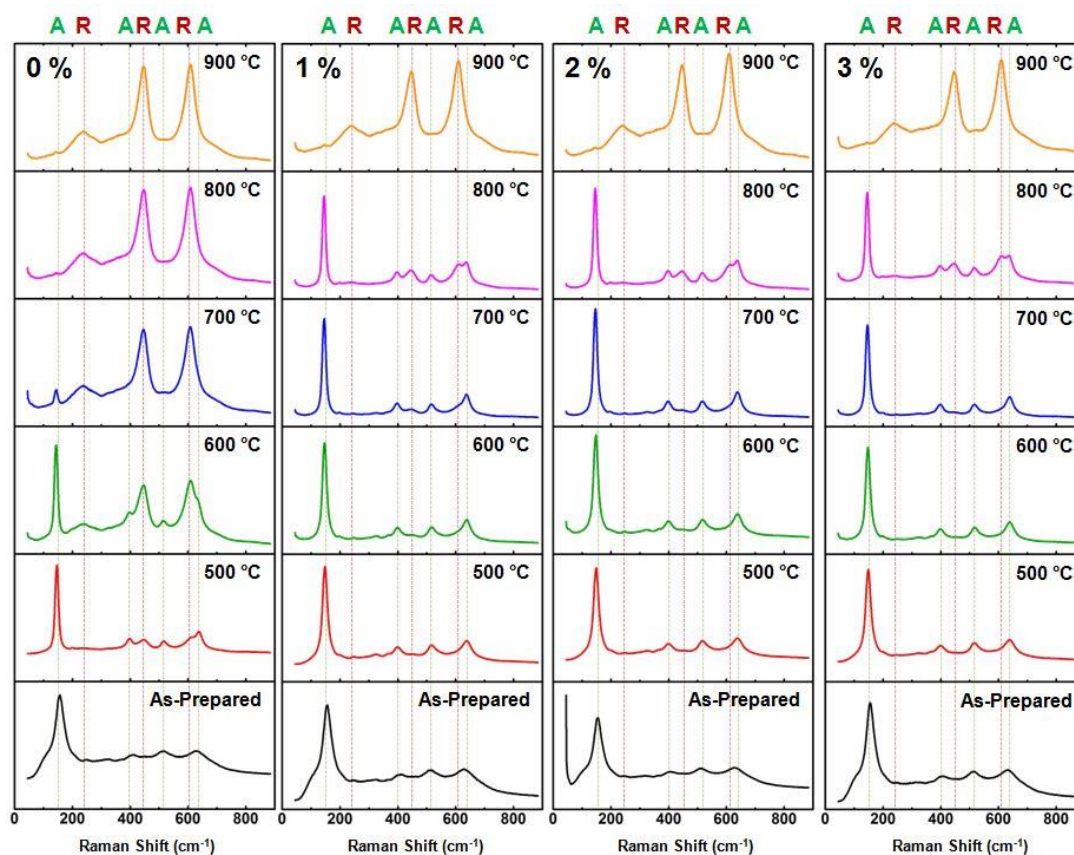
### 3.1.1. Sol-Gel y Xerogeles.

Este trabajo se realizó dentro del marco del proyecto conjunto ANAMAT (MAT2009-14369-C02) con el Grupo "Procesamiento-Microestructura-Propiedades" del Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV) del CSIC, con los Drs. M. T. Colomer y R. Moreno, y el entonces doctorando (hoy Dr.) Mario Borlaf. En el ICV se prepararon muestras de  $\text{TiO}_2$  dopadas con iones de  $\text{Er}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$  mediante la técnica de sol-gel,<sup>1,2</sup> cuando estos soles se hacen pasar por un tratamiento de secado se obtuvieron los xerogeles.<sup>3,4</sup> Éstos se componen de un material matriz de dióxido de titanio (en su forma más estable tiene estequiometría:  $\text{TiO}_2$ , también conocida como "titania"), en los precursores se incluyeron los dopantes de Er o Eu en distintas concentraciones molares: 1, 2 y 3 % mol. En esta colaboración en el Instituto de Óptica se realizaron los estudios de fotoluminiscencia y espectrofotometría UV-Vis-NIR en sus dos modos: de transmisión y de reflexión con esfera integradora. Además se colaboró con la Dra. A. de Andrés, del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM-CSIC) para la realización de la caracterización mediante espectroscopía Raman.

Debido a que el proceso de sol-gel es una reacción exotérmica entre ácidos y sales, hay suficiente energía implicada para inducir cristalización de baja temperatura, el dióxido de titanio presenta la fase brookita que fue identificada por M. Borlaf *et al.* con anterioridad,<sup>4</sup> pero cabe mencionar que la estequiometría no es totalmente  $\text{TiO}_2$  debido a la presencia de defectos en la red cristalina, típicamente vacancias de oxígeno. La titania producida por una gran variedad de métodos, y entre ellos por la ruta sol-gel, es bien sabido a que tenga tendencias hidrofílicas,<sup>5,6</sup> retención y absorción de vapor de agua presente en el medio ambiente ya que este proceso fue llevado a cabo en condiciones normales de presión y temperatura, los enlaces  $-\text{OH}$ 's tienen una fuerte absorción en el infrarrojo cercano. Con lo anterior en consideración, se optó por llevar a cabo tratamientos térmicos de recocido. Los xerogeles físicamente son polvos y tanto para sus tratamientos y posterior manipulación se compactaron en crisoles de alúmina, disponiendo a suficiente material xerogel se establecieron tratamientos térmicos desde 300 hasta 900 °C en pasos de 100 °C durante 1 hora cada uno y entre ellos las correspondientes caracterizaciones. Éstos se consideran como material masivo debido a la gran cantidad de material y área superficial con la que se dispone durante los tratamientos y estudios.

### 3.1.2. Propiedades Químicas: Raman.

Teniendo en cuenta la necesidad de tratamientos térmicos, es de esperar apariciones y cambios en las estructuras del dióxido de titanio. M. Borlaf identificó la fase brookita en los soles sintetizados y xerogeles disecados, denominados como "*As-Prepared*", esta fase comúnmente está presente en muestras que se producen sin activaciones térmicas o a muy bajas temperaturas, usualmente por debajo de 200 °C.<sup>2,4</sup> A partir de los primeros tratamientos térmicos a bajas temperaturas, es decir 300 °C, aparece la fase anatasa. La figura 3.1 se pueden observar los espectros Raman de las muestras de  $\text{TiO}_2\text{:Er}$  con distintas concentraciones molares de Er: 0, 1, 2 y 3 %, y las temperaturas de recocido.



**Figura 3.1.** Espectros Raman de las muestras de  $\text{TiO}_2$  dopadas con Er a distintas concentraciones molares y temperaturas de recocido.

Del análisis de los espectros se puede observar que las muestras "As-Prepared" presentan pequeñas trazas de la fase brookita, éstas desaparecen inmediatamente después del primer tratamiento térmico a 300 °C. En la tabla 3.1 se muestran los valores de los picos Raman (*Raman Shift*), para las dos fases cristalinas identificadas. Valores similares ya han sido reportados ampliamente en la literatura.<sup>6,7,8</sup>

Anatasa ( $\text{cm}^{-1}$ )	Rutilo ( $\text{cm}^{-1}$ )
148	237
399	447
520	610
639	

**Tabla 3.1.** Valores de los picos Raman para las dos fases cristalinas presentes en las muestras en tratamientos térmicos a partir de 500 °C.

En la muestra sin Er, a partir de 500 °C se puede observar la mezcla de estas dos fases anatasa y rutilo, y su total transformación a partir de 700 °C. Sin embargo, se tiene que hacer notar que ocurre un retardamiento del cambio de fase por efecto de la presencia de la tierra rara, aunque esto ya se ha sido observado previamente<sup>6</sup> el efecto de la concentración de Er permitió retener la fase anatasa a mayores temperaturas 600-700 °C.

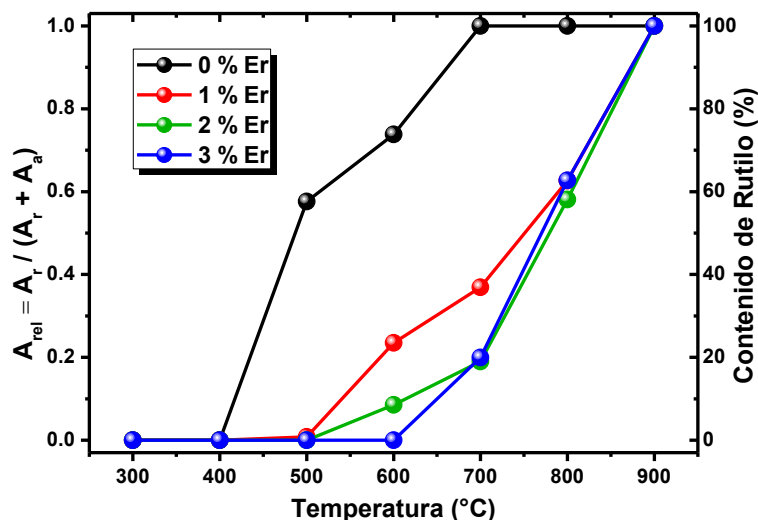
Una forma detallada de cuantificar el porcentaje de estas fases es haciendo la proporción relativa entre dos picos, uno característico a cada fase: ( $A_a$ ) 399  $\text{cm}^{-1}$  para la anatasa y ( $A_r$ ) 447  $\text{cm}^{-1}$  para la fase rutilo, mediante la siguiente ecuación general:

$$A_{rel} = \frac{A_r}{(A_r + (\sigma_a/\sigma_r)A_a)} \quad (3.1)$$

En donde  $A_r$  y  $A_a$  son el área de los picos mencionados de rutilo y anatasa respectivamente, de los espectros Raman; y  $(\sigma_a/\sigma_r)$  la razón de la sección eficaz de los cristales de anatasa y rutilo, la cual para una gran mayoría de casos se vuelve en una función lineal, o una constante.<sup>9,10,11</sup> De tal forma que la ecuación anterior puede simplificarse al análisis directo de los espectros de Raman:

$$A_{rel} = \frac{A_r}{(A_r + A_a)} \quad (3.2)$$

Teniendo en cuenta que a partir de 300 °C, en todas las muestras únicamente se detectó fase anatasa, se considera que se tiene 100 % y 0 % rutilo. En la figura 3.2 se muestran los resultados de la evolución del porcentaje entre fase anatasa y rutilo.



**Figura 3.2.** Proporción entre fases anatasa y rutilo (expresada en el eje vertical derecho en tanto por ciento de fase rutilo), en función de los tratamientos térmicos para las muestras con distintas concentraciones de Er.

Un resultado inmediato que se observa es que con mayor contenido de Er, se logra retrasar el inicio de la transformación hasta 600 °C para el caso de Er al 3%. Para todas las muestras se encontró un 100 % de fase rutilo después de los tratamientos térmicos a 900 °C.

### 3.1.3. Propiedades Ópticas: UV-Vis.

Una de las propiedades ópticas más importantes y características del  $\text{TiO}_2$  es su brecha energética, también conocida como banda prohibida o *bandgap* (BG). Ésta se encuentra fuertemente asociada con la fase cristalina de la titania. Un método para poder estimar estos valores es medir la reflectancia difusa por medio de espectrofotometría UV-Vis-NIR.

En la figura \_\_ se muestran los resultados de la reflectancia de las muestras de  $\text{TiO}_2$  sin dopar a sus distintos tratamientos térmicos. Se puede observar claramente un desplazamiento hacia mayores longitudes de onda del borde de absorción, lo cual es una consecuencia de la transformación de la fase cristalina anatasa a rutilo.

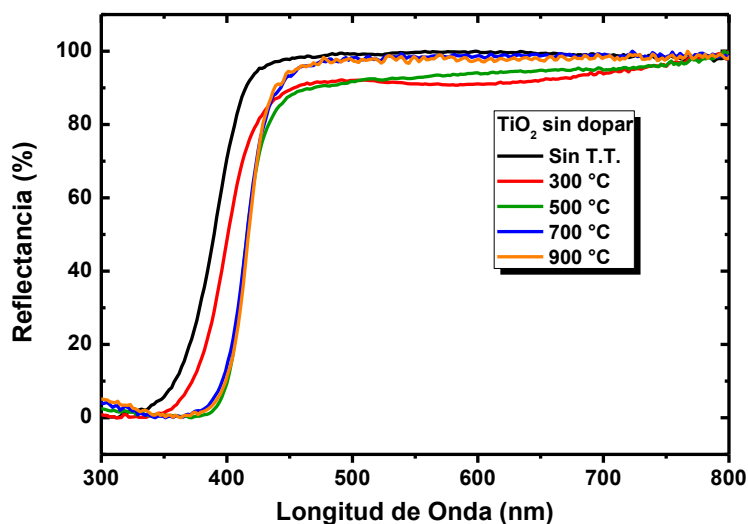


Figura 3.3. Reflectancia difusa de los xerogeles de  $\text{TiO}_2$  sin dopar.

Para realizar un análisis cuantitativo del *bandgap*, se hace una manipulación matemática conocida como transformada de Kubelka-Munk (KM),<sup>12,13</sup> ésta únicamente se puede utilizar para muestras con 100% de reflectancia difusa; posteriormente se aplica el método de la representación de Tauc, que es una extrapolación de la pendiente del borde de absorción.

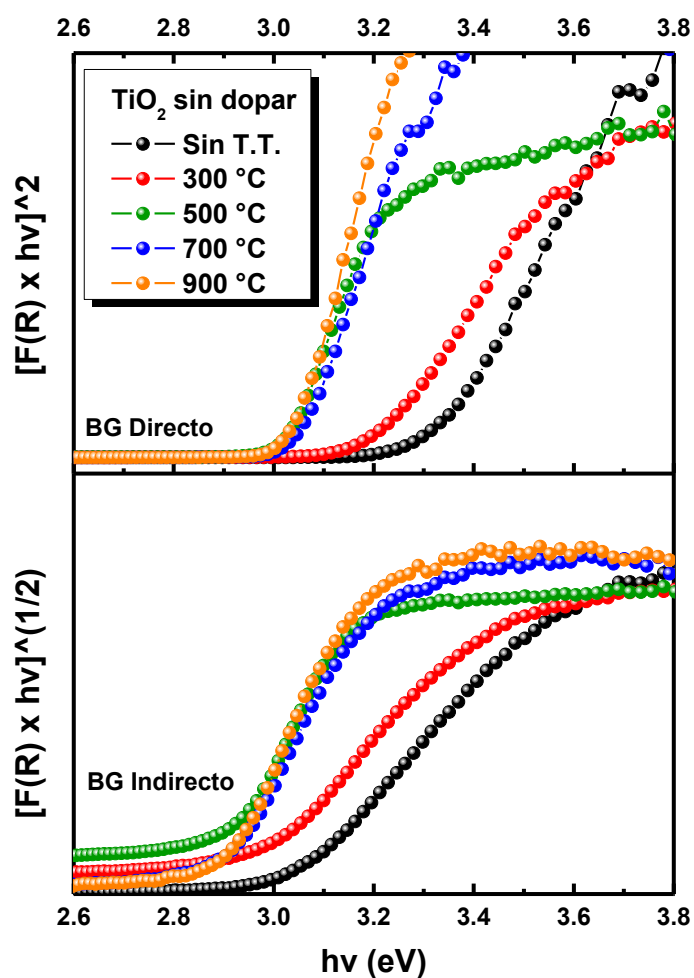
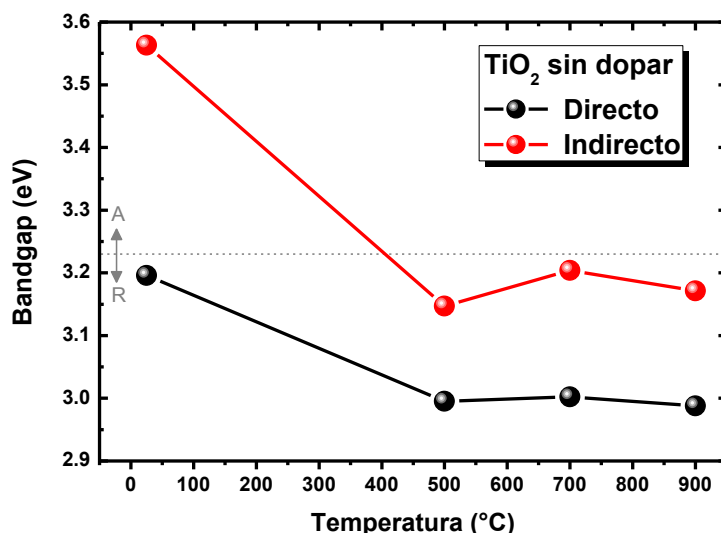


Figura 3.4. Resultados de las transformaciones KM, haciendo la comparación entre BG directo e indirecto.

Siguiendo los análisis llevados a cabo tanto por Reddy *et al.*<sup>14</sup> y como por Serpone *et al.*<sup>15</sup>, la figura 3.4 muestra las transformaciones KM por ambas aproximaciones. Se puede observar una diferencia entre las pendientes del borde de absorción, para las muestras sin T.T. o a 300 °C

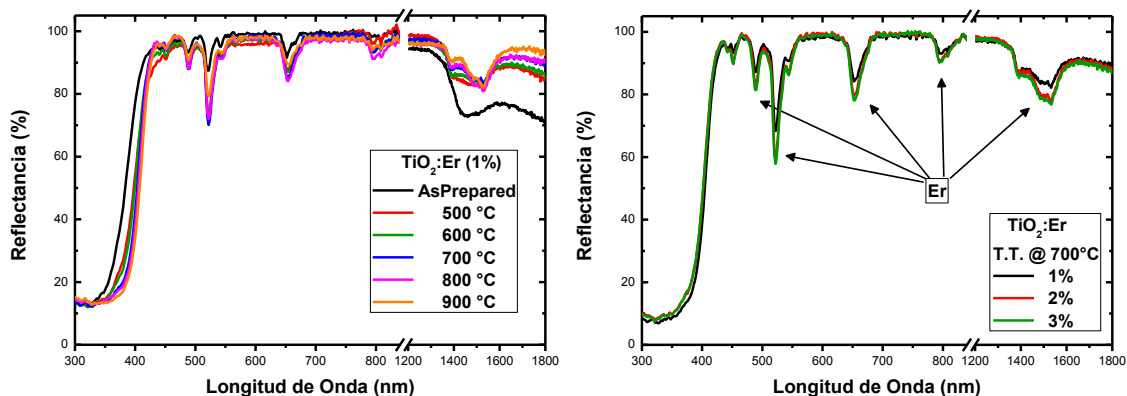
La representación de Tauc, que es la extrapolación de la pendiente del borde de absorción una vez hecha la transformación KM y la intersección de esta extrapolación con el eje x. La figura 3.5 muestra los resultados del *bandgap* para ambas representaciones.



**Figura 3.5.** Comparativa de los valores de *bandgap* (BG) para TiO<sub>2</sub> sin dopar obtenidos por la representación de Tauc, utilizando ambas transformaciones de Kubelka-Munk.

La línea punteada de la figura 3.5 corresponde al límite reportado por Hanaor.6 Se puede observar que mediante la aproximación de un *bandgap* directo haría que todos los valores sean para una estructura tipo rutilo, lo cual por Raman se confirmó que para muestras *As-Prepared* y hasta 400 °C la fase cristalina dominante era anatasa y en posteriores tratamientos térmicos eran combinaciones hasta llegar a la transformación total a fase rutilo.

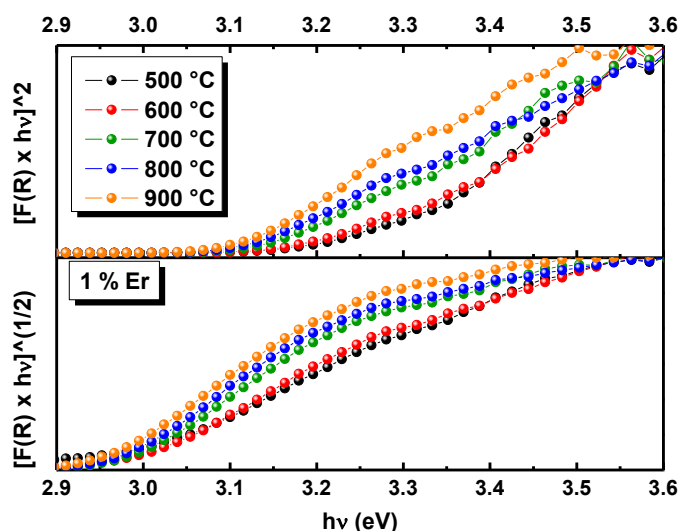
Para el caso de la titania con distintas concentraciones de dopante, la forma de los espectros cambia en dos características principales: se observan picos o bandas de absorción debidos a la presencia del Er, y evidentes desplazamientos en el borde de absorción, figura 3.6.



**Figura 3.6.** Espectros reflectancia difusa para las muestras de xerogeles de TiO<sub>2</sub> dopados con 1, 2 y 3 % de Er, a las distintas temperaturas de recocido

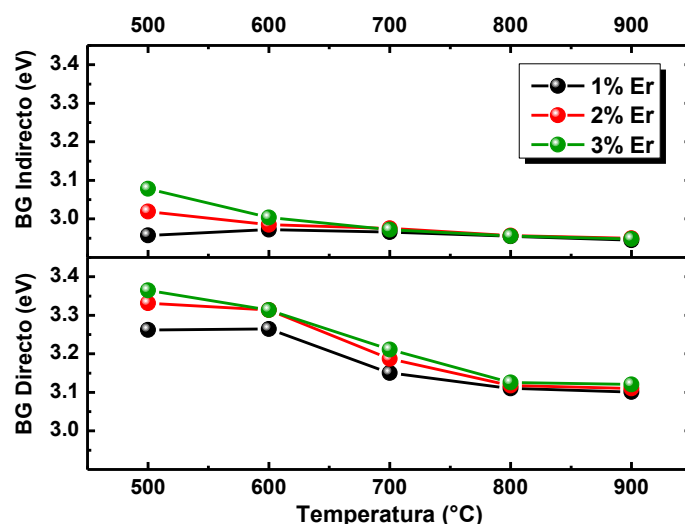
Dentro de las bandas de absorción la muestra *As-Prepared* exhibe una banda ancha entre 1400 y 1800 nm, ésta fue vista con anterioridad por M. Borlaf y como se mencionó al principio del capítulo es debida a la presencia de -OH's retenidos durante el proceso de formación del los sol-geles.

A partir de los resultados de reflectancia, se pudo llevar a cabo el procedimiento de la transformación de Kubelka-Munk que se hizo para las muestras sin dopar, nuevamente siguiendo ambas aproximaciones de *bandgap* indirecto y directo. La figura 3.7 presenta los resultados de las transformaciones de KM para la muestras de TiO<sub>2</sub> dopadas con Er al 1% y a los distintos tratamientos térmicos. Se puede distinguir una clara diferencia en las pendientes, principalmente en la intersección con el eje horizontal que fue utilizada para estimar el *bandgap* efectivo por el método Tauc.



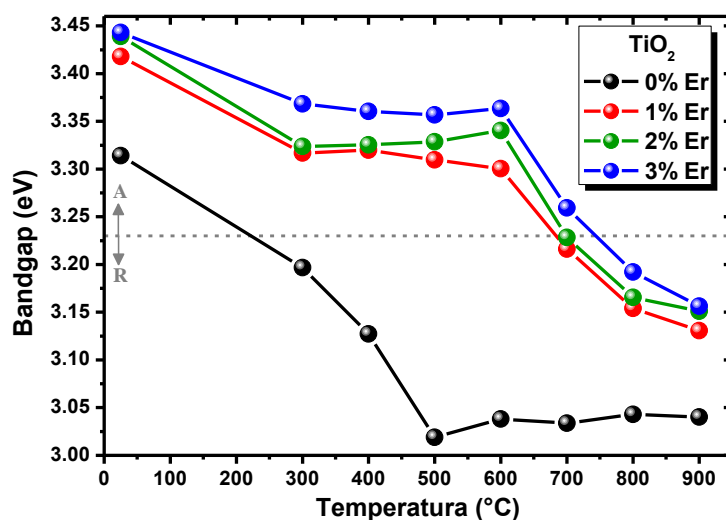
**Figura 3.7.** Resultados de las transformaciones KM, haciendo la comparación entre BG directo e indirecto.

En la figura 3.8 se presentan los resultados de los valores de *bandgap* las muestras de TiO<sub>2</sub> dopadas con 1, 2 y 3 % de Er. En la situación en la que se consideró un material con *bandgap* indirecto se puede observar que todos los valores parecieran converger a un mismo valor por debajo de 3.0 eV, sin una tendencia evidente sobre la concentración del dopante ni del tratamiento térmico. Cuando se utilizó la aproximación por *bandgap* directo, se obtuvieron valores de 3.31-3.36 eV para los tratamientos de 500 °C con distintos contenidos de Er, que corresponden a los esperados para la fase cristalina anatasa. A medida que se fue incrementando la temperatura de recocido estos valores fueron disminuyendo gradualmente, siguiendo la transformación anatasa-rutilo que se observó previamente por Raman entre las temperaturas de 600 y 700 °C, en torno a 3.23 eV. Finalmente a 800 y 900 °C, los valores se mantuvieron muy similares entre 3.13 y 3.19 eV esperados para la fase rutilo.<sup>6</sup>



**Figura 3.8.** Comparativa de los valores de *bandgap* (BG) para TiO<sub>2</sub> dopados con 1, 2 y 3 % de Er, obtenidos por la representación de Tauc, utilizando ambas transformaciones de Kubelka-Munk

Finalmente, la figura 3.9 muestra la representación conjunta de los resultados del *bandgap* efectivo de los xerogeles de TiO<sub>2</sub> con 0, 1, 2 y 3 % de Er a todas las temperaturas de recocido, mediante la transformación de Kubelka-Munk para un *bandgap* directo y la representación de Tauc.



**Figura 3.9.** Evolución del *bandgap* de los xerogeles de TiO<sub>2</sub> con la temperatura de tratamiento térmico y la concentración de Er. La línea punteada es el punto de transición reportado Hanaor.<sup>6</sup>

De la figura 3.9 se pueden observar dos resultados fundamentales: *i*) La muestra sin dopante prácticamente a partir de 300 °C tiende a tener valores más bajos de *bandgap*, indicando una inmediata transición. *ii*) La presencia del Er juega un papel de vital importancia para la retención de la fase anatasa, o al retardamiento de la transición hasta 700 °C para el caso de las muestras dopadas al 2 y 3 %.



### 3.1.4. Rendimiento Óptico: PL, TV

#### 3.1.4.1. Emisiones en el Infrarrojo

Uno de los principales objetivos de estos materiales basados en dióxido de titanio es que sirvan como matrices de soporte para hospedar materiales específicos para aplicaciones fotónicas. En particular las propiedades ópticas de transmisión y absorción que se presentaron en la sección anterior del  $\text{TiO}_2$ , lo hacen un candidato idóneo y compatible para materiales emisores de luz. Se mostró en la sección anterior la presencia de erbio dentro de la matriz, ya que tiene picos de absorción muy bien establecidos, desde el rango visible hasta el infrarrojo, y estos picos están asociados con una estructura de niveles de transiciones electrónicas muy bien definidas.

Como se mencionó al principio de este capítulo, el  $\text{TiO}_2$  preparado mediante sol-gel tiene tendencias hidrofílicas, lo cual produce fuertes absorciones de  $-\text{OH}$ 's que pueden interferir con las emisiones de tierras raras, como para nuestro caso del Er. Es por ello la necesidad de tratamientos térmicos, así mismo, el estudio de la PL en función de éstos.

Las muestras de referencia de  $\text{TiO}_2$  sin dopar no presentaron emisiones en el rango IR, salvo en algunos casos en las muestras sin tratamientos térmicos (*As-Prepared*) tuvieron indicios de emisiones muy poco intensas en el rango visible que se asociaron a defectos de la matriz, como por ejemplo vacancias de oxígenos. No se pudieron adquirir espectros de esta serie de muestras, ya que las emisiones se "curan" por efecto térmico durante la irradiación de la muestra con el láser, y estas emisiones no estaban presentes en las muestras sometidas a tratamientos térmicos.

Las muestras dopadas con 1, 2 y 3 % de Er excitadas a  $\lambda_{\text{exc}} = 488\text{nm}$ , presentaron una emisión muy bien determinada entre 1400 y 1700 nm con un máximo alrededor de 1530 nm, esta emisión corresponde a la transición  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  del  $\text{Er}^{3+}$ , en la figura 3.10 se muestran todos los espectros para las tres concentraciones estudiadas y para todos los tratamientos térmicos.

La figura 3.11 compara las intensidades de PL para las tres concentraciones en 4 etapas distintas de los tratamientos térmicos, en la figura 3.11(a) se presentan los espectros de las muestras sin tratamiento térmico que presentan una emisión ancha característica de la emisión  $\text{Er}^{3+}$  en un entorno amorfo, i.e. alúmina.<sup>16</sup> Pero retomando los resultados de la espectroscopía Raman, ya se tiene una estructura cristalina en su mayoría en fase anatasa, lo cual quiere sugerir un desacomodo del Er dentro del  $\text{TiO}_2$ , Borlaf *et al.*<sup>2</sup> estudiaron mediante la técnica de "*z-potential*" y observó la adsorción del Er en las fronteras de los granos cristalinos. Se determinó que durante la relajación termodinámica en la formación de los cristales en el sol-gel se lleva a cabo esta segregación debido a la inmensa diferencia entre radios atómicos entre  $\text{Er}^{3+}$  y  $\text{Ti}^{4+}$ .<sup>3</sup> Algo también que se puede observar es que la intensidad de la emisión de PL pareciera incrementar en función del contenido de dopante, siendo máximo para la muestra de 3% Er.

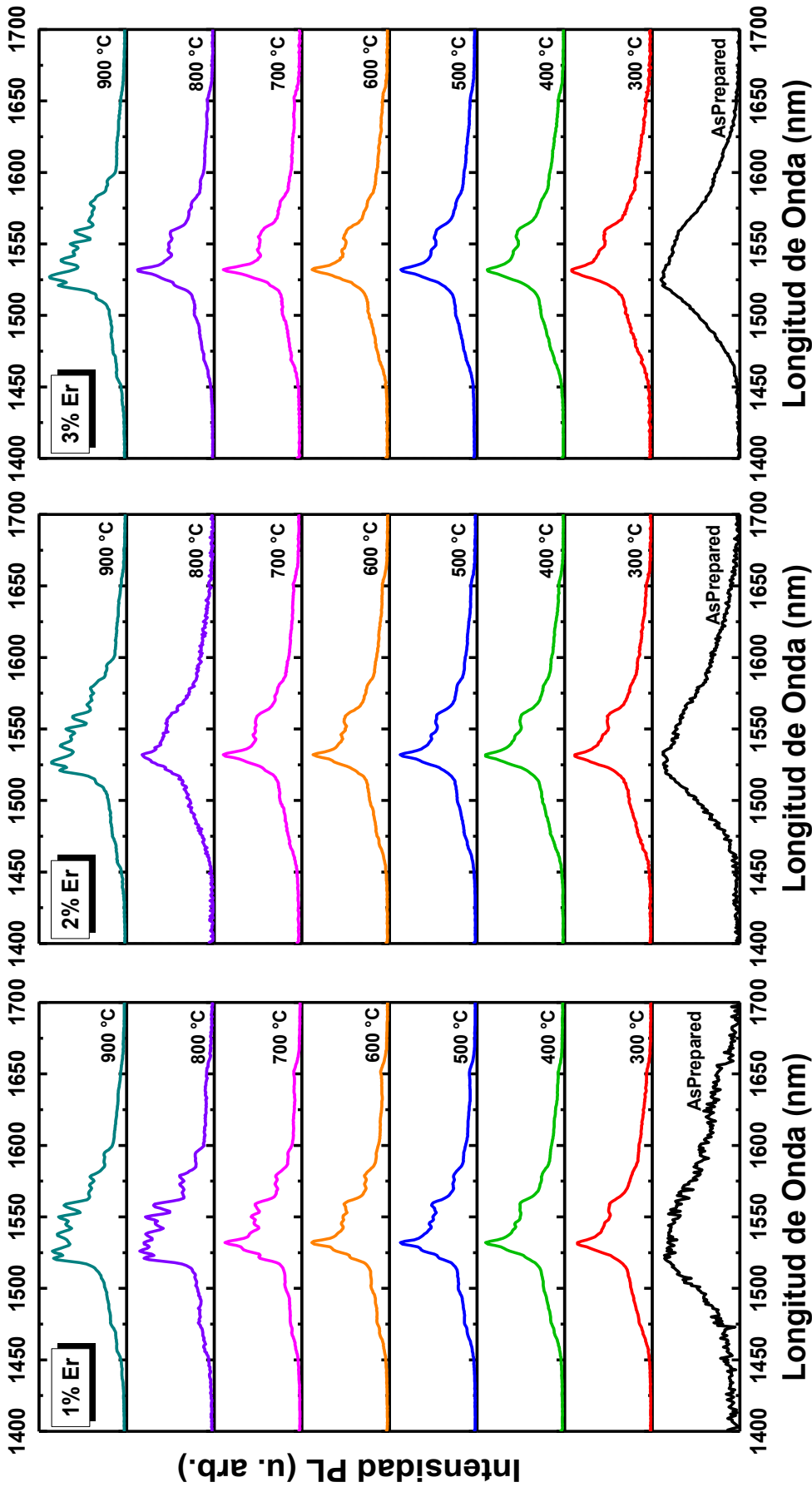
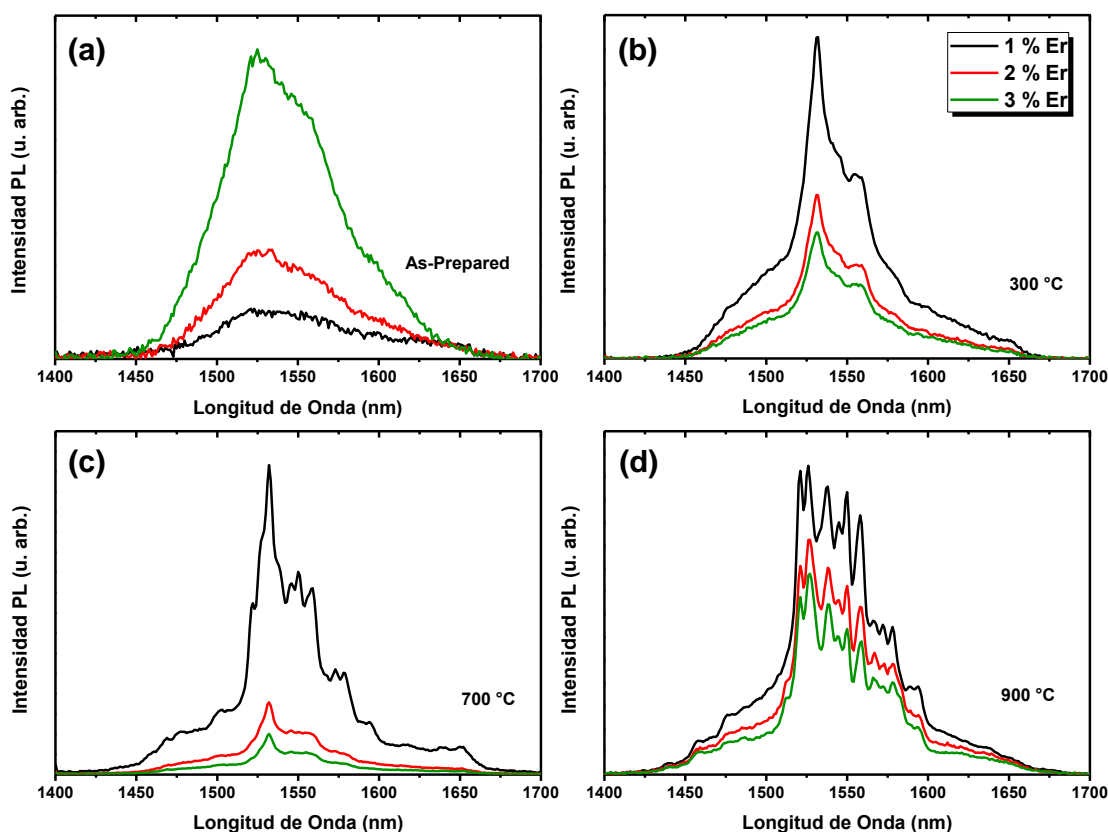


Figura 3.10. Espectros de fotoluminiscencia (PL) NIR bajo excitación  $\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$ , de los xerogeles de  $\text{TiO}_2:\text{Er}$  para concentraciones de 1, 2 y 3 % de Er a las distintas temperaturas de recocido.

Después del primer tratamiento térmico a 300 °C, figura 3.11(b), se observó el estrechamiento de la emisión y se definió un pico con un máximo en 1532 nm, correspondiente a la transición proveniente del nivel  $^4I_{13/2}$  del Er. Esto quiere indicar que las posiciones del Er tienden a tener posiciones más definidas dentro de la red anatasa, lo más probable es que ocupen posiciones intersticiales debido a la gran diferencia entre los radios atómicos de  $Ti^{4+}$  y  $Er^{3+}$ .<sup>3</sup> Con ello los iones de erbio se ven influenciados por el efecto del campo cristalino y del desdoblamiento del nivel  $^4I_{13/2}$ . A partir de este tratamiento, la intensidad de PL disminuyó con el contenido de Er, de tal forma que la mayor intensidad de emisión se observó para muestra de xerogel dopada con 1 % de Er.

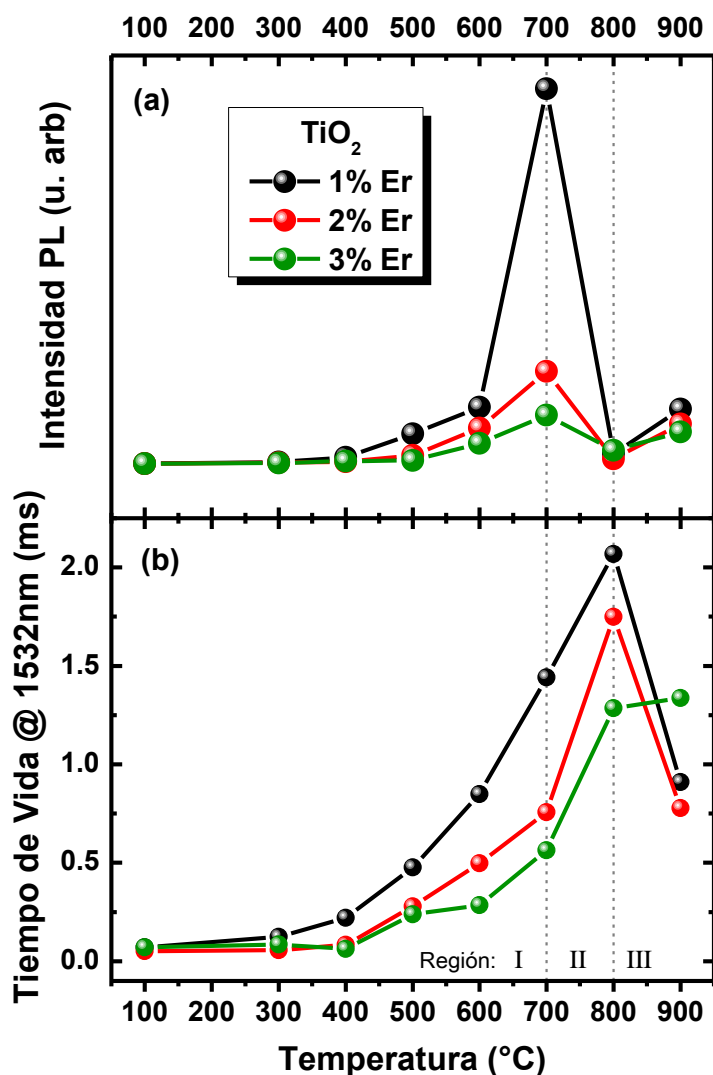


**Figura 3.11.** Espectros de PL a temperaturas seleccionadas para indicar cambios en la emisión del  $Er^{3+}$  (a) *As-Prepared*, (b) 300 °C, (c) 700 °C, (d) 900 °C.

Para las muestras con tratamientos a 400, 500, 600 y 700 °C los espectros se fueron estrechando aún más y quedando muy bien definidos, esto probablemente debido al incremento de la calidad cristalina, en su mayoría de fase anatasa como se mostró en las dos secciones anteriores, o inclusive en la etapa inicial de la transformación. En la figura 3.11(c) se muestran los espectros de PL después de tratamiento térmico a 700 °C, los espectros de PL a las demás temperaturas se pueden ver en la figura 3.10. Cabe mencionar que la muestra con 1 % presentó una emisión 5 veces mayor que la muestra dopada con 3 % de Er.

A partir de 800 y finalmente a 900 °C los espectros cambiaron significativamente, figura 3.11(d), y se caracterizaron por varios picos de intensidades similares en la región de 1510 a 1570 nm. Este cambio podría estar asociado a la estructura del  $TiO_2$ , que a estas temperaturas se encuentra entre el 60 y el 100 % de fase rutilo.

Para poder analizar la evolución de la PL durante los tratamientos, se graficó la intensidad de PL del pico en 1532 nm en función de la temperatura para cada una de las muestras, figura 3.12(a). Los resultados de los tiempos de vida (TV) para las muestras a distintos dopados y a todas las temperaturas se muestran en la figura 3.12(b).



**Figura 3.12.** Resultados de (a) la evolución de la emisión PL del  $\text{Er}^{3+}$  y (b) el tiempo de vida en el máximo de la emisión (1532 nm), en función de la temperatura de tratamiento térmico.

En los resultados de PL y TV se identificaron tres regiones:

i) La primer región que considera a los xerogeles desde su obtención durante el secado (que se lleva a cabo a 100 °C y se denomina *As-Prepared*) y hasta el tratamiento térmico a 700 °C. Aquí se pudo observar un gradual incremento de la PL hasta el máximo en 700 °C, así como el aumento de la TV, que se atribuyen a la disminución de defectos, entre ellos la reducción de los hidroxilos (-OHs), disminuyendo la probabilidad de desexcitación no-radiativa:  $\tau_{\text{no-rad}}$ . Se tienen que considerar eventos de transferencia de energía y excitación indirecta como *upconversion* que comienzan a tener cada vez más presencia, y éstos son fenómenos que tienden a disminuir a la PL en la región IR y afectan al tiempo de vida. Lo anterior se observa también en función de la concentración del dopante, donde las muestras con menor contenido de Er exhiban mayores intensidades se refiere a que la interacción entre iones Er-Er es menor.

ii) La segunda región que comprende el tratamiento térmico a 800 °C, donde se observó la disminución de la PL y el máximo del TV. Retomando los resultados de la espectroscopía Raman a 800 °C la fase predominante es rutilo, y ya que ésta es de mayor densidad comparada con la anatasa, es de esperarse un compactamiento de la matriz durante el tratamiento térmico. Para el caso de otros iones de lantánidos se han observado segregaciones e inclusive formación de agregados o clústeres.<sup>17</sup> En el caso de los xerogeles, se presenta un decremento de iones activos  $N_{Er_{act}}$  y con ello la PL decrece de acuerdo a la ecuación (2.2). Sin embargo, los iones activos son propensos a tener tiempos de vida más altos como consecuencia de una adicional reducción de los defectos de la matriz cristalina, debido también a una disminución del intercambio de energía Er-Er ya que se cuenta con menos iones activos capaces de participar en estos procesos.

Es de señalar que en la emisión aparecen un gran número de picos, éstos son evidentes en las figuras 3.10 y 3.11 después de los tratamientos de 700-800 °C, y que algunos autores los han identificado con la formación del compuesto pirocloro ( $Er_2Ti_2O_7$ ).<sup>18, 19</sup> Dadas las concentraciones y las relativamente bajas temperaturas de tratamientos térmicos, este compuesto es proporcionalmente minoritario ya que necesita en su composición la participación del Er como un elemento constituyente. En la literatura, su formación se explica por la segregación del Er hacia la superficie de los cristales al mismo tiempo que se forma la fase rutilo que es más densa que la anatasa. Como resultado de la segregación se tendrían zonas con concentraciones más elevadas de Er y se favorecería la formación del compuesto pirocloro. De acuerdo con lo anterior, a medida que se incrementa la temperatura de recocido, ocurrirá la coexistencia de las fases anatasa-rutilo-pirocloro.

iii) En la tercera región se considera el tratamiento térmico a 900 °C, donde muy probablemente los iones de Er continúen con la segregación y clusterización, y se sigue favoreciendo la formación de la fase pirocloro. Borlaf *et al.*<sup>3,4</sup> identificaron la presencia de esta fase cristalina ( $Er_2Ti_2O_7$ ), mediante las técnicas de difracción de rayos-x dinámico (DXRD) y espectroscopía Raman, para los tratamientos térmicos a mayores temperaturas, por encima de 900 °C. A partir de este punto es de esperarse una división de Stark del nivel  $^4I_{13/2}$  en la transición al estado base, lo cual puede conllevar a una emisión de PL compuesta por varios picos como los de la figura 3.11(d). Como se puede observar no existe un pico predominante, lo cual da como resultado a un disminución en la intensidad de PL, figura 3.12(a). De la misma forma Langlet *et al.*<sup>20</sup> y Ting *et al.*<sup>21</sup> reportaron el desdoblamiento Stark del nivel mencionado en distintas emisiones con máximos en 1530 nm, aunque esto pudiera deberse a distintas fases cristalinas presentes. Debido a que se altera el nivel de emisión  $^4I_{13/2}$ , y se divide la probabilidad de desexcitación de este único nivel en varios, haciendo que el tiempo de vida disminuya en 1532 nm, como se puede observar en la figura 3.12(b).

Se podría resumir que la mayor intensidad de emisión de PL se obtuvo con el tratamiento térmico de 700 °C en los xerogeles con 1% de dopante de Er, cuando la fase cristalina era mayoritariamente anatasa. En esas condiciones, los defectos (principalmente -OHs) fueron eliminados y los procesos de intercambio de energía entre iones Er-Er minimizado. También, para la serie de muestras con 1% de Er pero después del tratamiento térmico a 800 °C, cuando los mayores tiempos de vida fueron alcanzados debido a que los procesos de desexcitación no-radiativa se minimizaron.

### 3.1.4.2. Emisiones en el Visible

Ciertos niveles electrónicos del Er que corresponden a emisiones en el visible se localizan a energías más altas, y éstas pueden ser mucho más influenciadas por las vecindades del Er debido al campo cristalino de la matriz que las transiciones interiores al estado base en el rango IR  $\approx 1530$  nm. En la figura 3.13 se pueden ver los espectros de emisión de fotoluminiscencia inducida por upconversion (UC) en el visible para las muestras con 1% de Er, cuando fueron bombeadas o excitadas con  $\lambda_{exc} = 980$  nm. Este tipo de emisiones se han observado para el Er y se han reportado materiales similares basados en xerogeles dopados.<sup>22,23,24</sup> Se pueden identificar tres picos de emisiones en la región cercana al verde y uno en la región del rojo:

- 525 nm que corresponde a la transición:  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ .
- 550 y 565 nm que se deben al mismo nivel de transición que contiene a estas dos posibles emisiones:  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ .
- 665 nm debido a la transición:  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ .

Estas emisiones se pudieron observar a partir de los tratamientos térmicos a 500 °C, a esta temperatura la fase predominante es anatasa y se pudo detectar el pico 565 nm. Posteriormente, a 600 °C surgieron los picos en 525, 550 y 665 nm aunque el predominante siguió siendo 565 nm, de Raman sabemos que la fase seguía siendo mayoritariamente anatasa pero ya se tenía una mezcla de fases. Mientras la temperatura de recocido fue en aumento, para 700 y 800 °C, la intensidad relativa entre los picos fue cambiando poco a poco, de la espectroscopía Raman se había determinado la transición en mayor parte a rutilo. Y hasta que finalmente después del tratamiento de 900 °C, el pico de 565 nm asociado a los iones de Er en posiciones de los cristales de anatasa fue indetectable, y predominó la emisión de 550 nm que se relacionó con Er en las inmediaciones de cristales de TiO<sub>2</sub> en fase rutilo y también muy probablemente formando parte del compuesto pirocloro (Er<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>).

Podemos observar que entre 600 y 700 °C claramente ya existe una mezcla de fases cristalinas, y que comparando las muestras de 0 y 1 % de Er, existe una clara tendencia de los iones de Er a retener la fase cristalina. Para este caso el mecanismo de transferencia de energía más propenso a ocurrir es mediante ESA, ya que cada nivel de energía excitado tiende a ser más estable a estas primeras temperaturas de recocido; mientras que para las altas temperatura de recocido, 800 y 900 °C, donde la fase predominante es rutilo y es más factible la formación de clústeres y segregación de Er, el mecanismo CUC es más probable debido al incremento de las interacciones Er-Er.

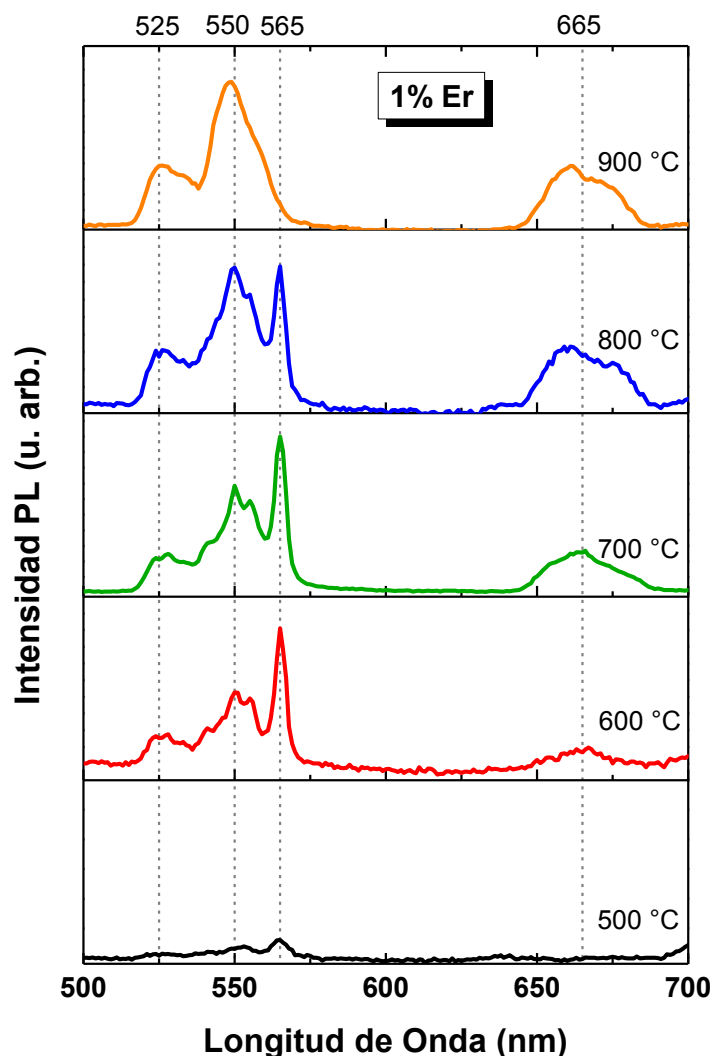
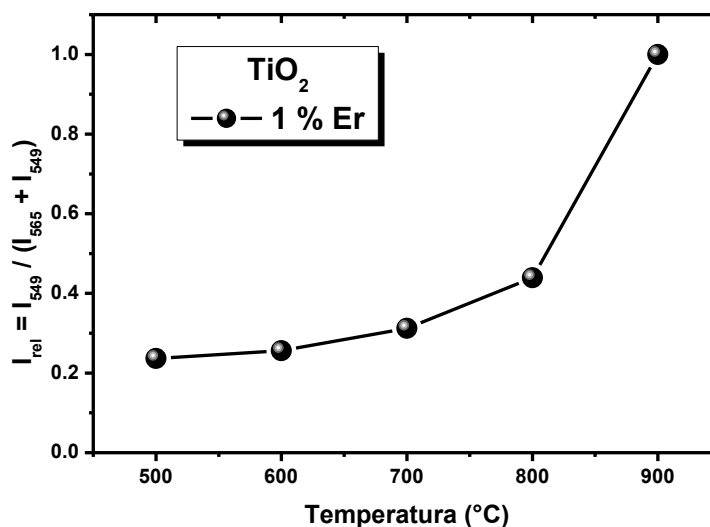


Figura 3.13. PL Upconversion

Haciendo un análisis similar al de la espectroscopía Raman, se puede llevar a cabo un cálculo equivalente a la (eq. 3.2 del análisis por Raman) pero en este caso considerado las intensidades relativas entre los picos en 550 y 565 nm provenientes de la misma transición  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ . La figura 3.14 muestra la evolución de la relación de intensidades entre los picos de dicho nivel. De manera análoga al Raman y al *bandgap*, se puede estimar una tendencia entre las fases a medida que va incrementando la temperatura de recocido. Por lo tanto, estudiando la emisión visible por upconversion se vuelve importante para estimar la posición de los iones de Er dentro de la estructura del  $\text{TiO}_2$ . Es importante remarcar la alta sensibilidad de estos resultados en torno a la fase y estructura de la matriz monitoreando la emisión de fotoluminiscencia, y que la tendencia de este último análisis es comparable con los resultados obtenidos por las espectroscopías de Raman y UV-Vis.



**Figura 3.14.** PL Upconversion relativo de la transición  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ , que indica la evolución de la fase cristalina (anatasa-rutilo) del TiO<sub>2</sub>.

### 3.1.5. Láminas "delgadas" depositadas por MAPLE

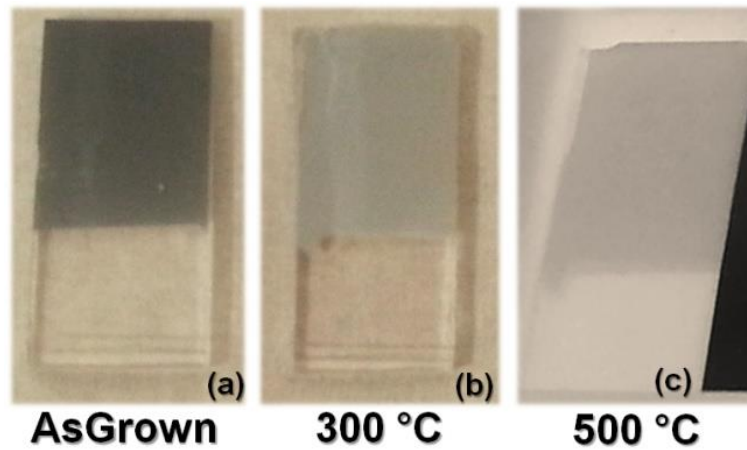
Mediante una colaboración con la Dra. E. Gyorgy del Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona (ICMB-CSIC) y el *National Institute for Lasers, Plasma and Radiation Physics* en Rumania, se lograron producir recubrimientos de TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> dopados con Eu de los precursores de los xerogeles, las soluciones coloidales de sol-gel.

La técnica empleada producir las láminas fue el *Matrix Assisted Pulsed Laser Evaporation* (MAPLE), consiste en congelar las soluciones que contengan al material a depositar, creando así pastillas sólidas que pueden ser sometidas a ablación en cámaras de vacío o ambiente controlado.<sup>25, 26</sup>

#### 3.1.5.1. Propiedades Ópticas. *Bandgap*.

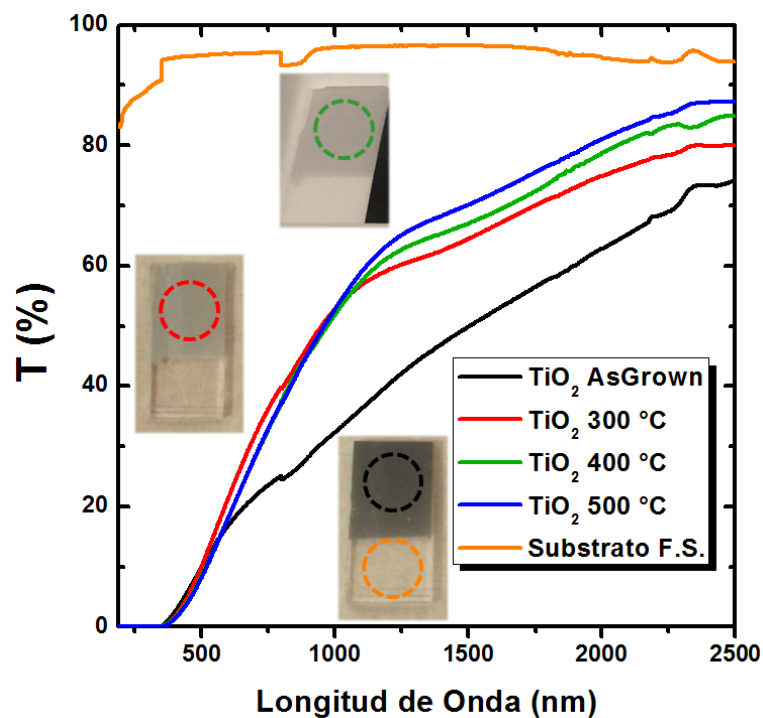
Las láminas fueron crecidas en sílice fundida (FS) y Si monocristalino (100). En las láminas iniciales obtenidas sin tratamientos post-depósito, denominadas *AsGrown*, se observó una evidente opacidad cuando típicamente el TiO<sub>2</sub> es transparente en el rango visible, figura 3.15. Esta absorción inesperada, figura 3.16, puede ser debida a la presencia de defectos o descomposición del TiO<sub>2</sub> en los soles, como consecuencia del proceso de ablación MAPLE,<sup>27, 28</sup> y ya que el proceso se lleva a cabo en alto vacío existe la posibilidad de encontrar deficiencias o reducciones en las composiciones de la láminas.<sup>29</sup> Al igual que en el caso de los xerogeles con Er, se realizaron tratamientos de recocido, a 300, 400 y 500 °C. Ya que con esto se pueden inducir cambios químicos, se llevaron a cabo estudios de caracterizaciones ópticas por medio de espectrofotometría UV-Vis y elipsometría.





**Figura 3.15.** Fotografías de las láminas (a) *AsGrown*, y después de los tratamientos térmicos a (b) 300 °C y (c) 500 °C.

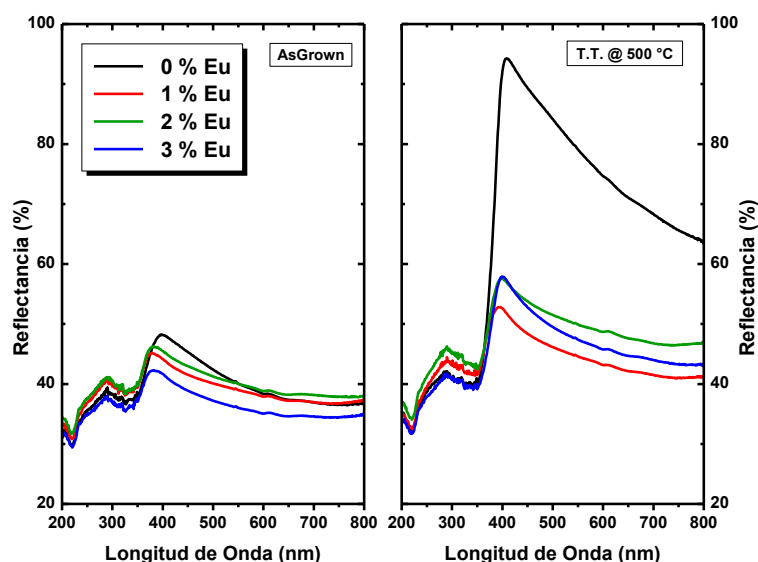
A partir del primer tratamiento, a 300 °C, la transparencia (*T*) de las láminas incrementó significativamente, así como su apariencia física que pasó de metálica a ser más blanquecina y traslúcida. Posteriormente, a 400 y 500 °C incrementaron su *T* en menor proporción, aunque más notoriamente en el NIR a partir de 1000 nm, figura 3.16.



**Figura 3.16.** Resultados de la transmisión UV-Vis-NIR y fotografías de las láminas en sus diferentes etapas.

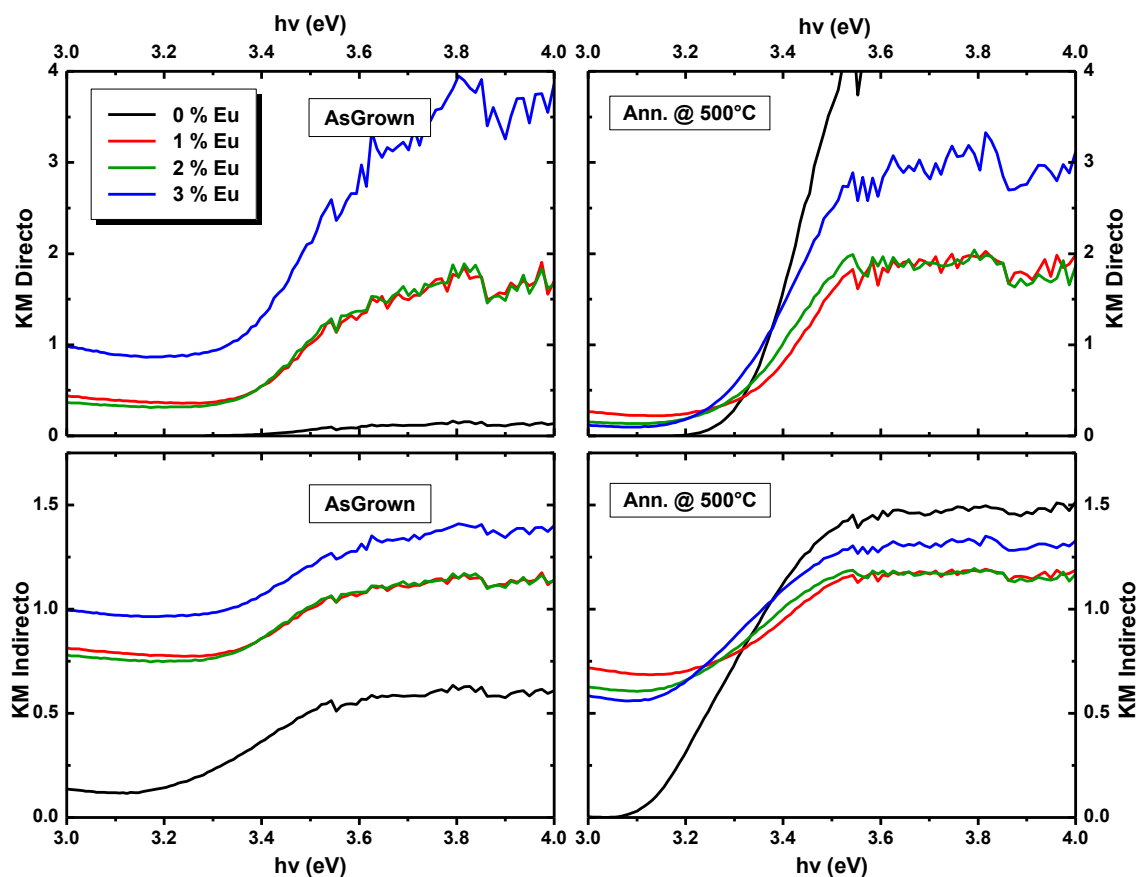
El espectrofotómetro cuenta con una esfera integradora que puede adquirir la reflectancia difusa (*D*) y especular (*S*), dependiendo en cada caso de la calidad superficial de la lámina. Al realizar las medidas de reflectancia total (*D*+*S*), figura 3.17, se observó que una gran parte de la luz era dispersada. Para el caso de las láminas sin tratamiento térmico, *AsGrown*, la reflectancia estuvo entre un 30 y un 50 % en rango UV-Vis. Después de los tratamientos térmicos a 500 °C, las láminas sin dopar exhibieron una enorme reflectancia hasta 94 % en el UV y entre 60 y 90% en el rango Vis-NIR. Las láminas dopadas después del recocido también subieron la reflectividad pero en menos proporción, manteniéndose entre 40 y 60 % en el

rango UV-Vis. Hay que tener en cuenta que como la transparencia de la capa de  $\text{TiO}_2$  incrementa en el Vis-NIR, los efectos de reflectividad y absorción del sustrato de Si son más importantes en esta zona, mientras que la mayor contribución en el UV-Vis es debida al  $\text{TiO}_2$ . Por ello es muy significativo especialmente el aumento de la reflectancia en la región UV. Cabe mencionar que a diferencia de los xerogeles dopados con Er, no se detectaron picos o bandas de absorción debidas al Eu, M. Borlaf *et al.*<sup>30</sup> compararon medidas de reflectividad difusa con sales de  $\text{Eu}^{3+}$  con los xerogeles dopados con Eu sin poder observar bandas o picos de absorción.



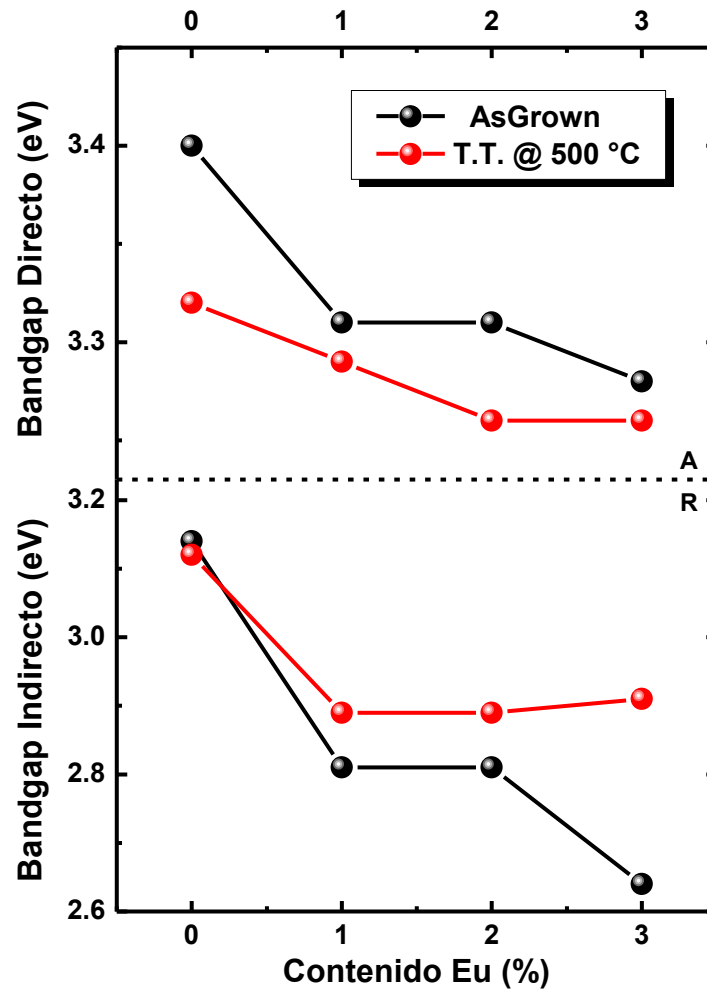
**Figura 3.17.** Reflectancia (difusa + especular) de las láminas de  $\text{TiO}_2$  *AsGrown* y después del tratamiento térmico a 500 °C.

A partir de estos resultados, se puede aplicar la transformación de Kubelka-Munk (KM) a las medidas de reflectancia y de la misma forma que con los xerogeles, mediante el análisis de Tauc obtener un *bandgap* efectivo de la lámina. La figura 3.18 presenta los resultados de las transformaciones KM para láminas con distintos dopados en *AsGrown* y después del tratamiento térmico a 500 °C, se muestra la región de 3 a 4 eV, que es donde se espera el borde de absorción de la titania.<sup>6</sup> De igual manera que se llevó a cabo el análisis para los xerogeles dopados con Er, en los cuales se obtuvieron diferencias entre los dos tipos de *bandgap*, y siguiendo de la misma forma el procedimiento sugerido por Reddy *et al.*<sup>14</sup> y Serpone *et al.*<sup>15</sup>, se presenta la comparación entre las aproximaciones de *bandgap* directo e indirecto después de la transformación de KM. A pesar de que no queda totalmente clara la naturaleza directa o indirecta de este semiconductor, especialmente cuando se dopa, se puede ver que existen diferencias entre estos resultados de *bandgap* directo e indirecto.



**Figura 3.18.** Transformadas de Kubelka-Munk para las láminas *AsGrown* y recocidas a 500 °C para ambas aproximaciones, *bandgap* directo e indirecto.

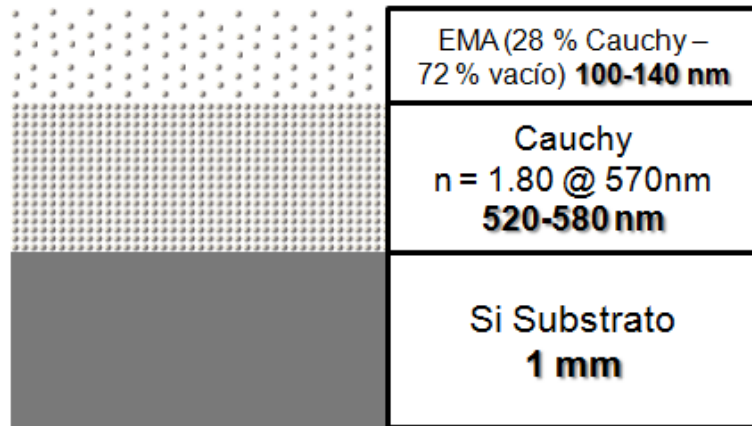
Posterior a las transformaciones de KM, se lleva a cabo el análisis mediante Tauc en el borde de absorción del  $\text{TiO}_2$ , obteniendo así el valor de *bandgap*. La figura 3.19 muestra los resultados obtenidos para ambas aproximaciones en función del contenido de dopante de Eu, para las láminas *AsGrown* y después del recocido a 500 °C. De la misma forma que en los xerogeles, se vuelve a repetir la situación en que la aproximación por semiconductor indirecto calcula valores incoherentes, encontrando que todos los valores se encuentren por debajo del límite de Hanaor6 de 3.23 eV para la transición de fase anatasa a rutilo, éstos estuvieron entre 2.64 y 3.14 eV desde las láminas *AsGrown* hasta las recocidas a 500 °C y para todas las concentraciones de Eu. Sin embargo, siguiendo la aproximación de *bandgap* directo se estimaron valores dentro del rango de la fase anatasa, entre 3.26 y 3.40 eV, que coinciden con los resultados de los xerogeles con Er tanto para las láminas *AsGrown* como las recocidas también a 500 °C. Así que concluimos que el análisis más adecuado es el obtenido considerando la titania con un comportamiento de *bandgap* directo. Gracias a este análisis, se tiene sensibilidad suficiente para detectar una tendencia decreciente del *bandgap* (BG) en función del contenido de Eu.



**Figura 3.19.** Resultados del análisis de Tauc para los valores de *bandgap* para ambas aproximaciones, directo e indirecto.

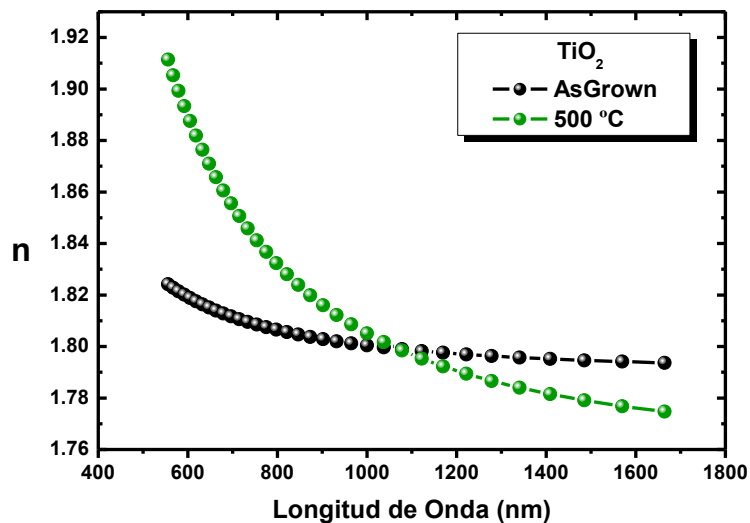
### 3.1.5.2. Propiedades Ópticas. Índice de Refracción.

Teniendo en cuenta que la elipsometría toma en cuenta a la componente especular de la reflexión, se tiene que introducir un modelo de inhomogeneidad o porosidad superficial en la lámina, así se puede estimar de una forma más apropiada tanto el espesor total como el índice de refracción ( $n$ ), este último podría dar un indicio en cuanto a la calidad del  $\text{TiO}_2$ . La figura 3.20 se muestra el esquema del modelo de dos capas que se utilizó para la lámina con objeto de hacer los ajustes elipsométricos. La capa superficial se ajustó mediante un modelo de medio efectivo (*Effective Medium Approximation*, EMA) que se conforma de 28% de material tipo Cauchy con un 72% espacios huecos o vacíos, y la capa inferior se modelizó con material tipo Cauchy.



**Figura 3.20.** Esquema depósito  $\text{TiO}_2$  mediante MAPLE para el modelado mediante elipsometría.

Cuando se aplican estas aproximaciones y se incorporan a las simulaciones se obtiene la evolución del índice de refracción ( $n$ ) para la lámina, en la figura 3.21 se muestran los resultados para la lámina *AsGrown* y después del tratamiento térmico a 500 °C. Se puede ver que para la lámina sin tratamiento el  $n$  varía ligeramente dentro del rango de 1.824  $\rightarrow$  1.794 de UV a IR; mientras que para la lámina tratada a 500 °C la variación del  $n$  es mucho mayor, estando dentro del rango de 1.911  $\rightarrow$  1.775, de UV a IR. La gran variación para la lámina tratada, posiblemente se deba al cambio en las propiedades ópticas debido a que aumentó la reflectividad difusa indicaría que hay cambios en las propiedades superficiales. Hanaor *et al.*<sup>6</sup> reportan que la titania en fase cristalina puede tener índices de refracción de 2.49-2.54 y 2.79-2.903, para anatasa y rutilo respectivamente. Comparando con los resultados obtenidos para las láminas obtenidas por MAPLE, se evidencia que los valores del índice de refracción son menores. Esto sugiere que las láminas incluso cuando han sido recocidas y su índice de refracción aumenta, siguen teniendo defectos estructurales en combinación con inhomogeneidades superficiales que afectan a su respuesta óptica.



**Figura 3.21.** Índice de refracción en función de la longitud de onda.

### 3.1.5.3. Rendimiento Óptico. Fotoluminiscencia.

La respuesta fotoluminiscente (PL) de las láminas dopadas con 1, 2 y 3 % de europio se estudió en función de la temperatura de recocido. Debido a las diferencias en reflectividad y absorción del TiO<sub>2</sub> en función de la longitud de onda, para los experimentos de PL se utilizaron dos longitudes de onda 355 y 488 nm. La figura 3.22 muestra los espectros de emisión PL, las láminas con diferentes dopantes y a los distintos tratamientos térmicos excitadas (a) con 355 nm y (b) con 488 nm. Se observa una emisión característica del Eu<sup>3+</sup>, determinada por los distintos picos entre 550-750 nm. Esta emisión está relacionada con las transiciones electrónicas entre el nivel <sup>6</sup>D<sub>0</sub> a los distintos niveles <sup>7</sup>F<sub>n</sub> (donde n = 0, 1, 2, 3, 4, 5), éstas son conocidas como las "transiciones intra-f". La emisión Eu<sup>3+</sup> estuvo presente desde las láminas *AsGrown*, aunque para ambas excitaciones estuvieron acompañadas de una emisión ancha de fondo, debida a los defectos del TiO<sub>2</sub>, esta emisión de fondo desaparece gradualmente con irradiaciones de larga duración, dando indicios a que estos defectos podrían desaparecer con los tratamientos térmicos. Al llegar al tratamiento térmico de 300 °C, teniendo en cuenta que la reacción de oxidación es predominante en este tipo de tratamientos, una parte de los defectos de la matriz disminuye.

Bajo excitación a 355 nm ya no se observó la emisión de fondo, pero no así para 488 nm, lo que podría estar ocurriendo es que a 355 nm se excitan a los iones de Eu que se localizan más en la superficie, mientras que con 488 nm se tiene mayor penetración de la excitación en la lámina y todavía se tiene sensibilidad de los defectos interiores de la matriz. Para las láminas recocidas a 500 °C, con ambas excitaciones la emisión de PL estuvo dominada por el Eu<sup>3+</sup>. Sin embargo los espectros son ligeramente distintos, en particular en la transición <sup>7</sup>F<sub>2</sub>, en donde el desdoblamiento de este nivel fue mucho más sensible para 355 nm y se pudieron distinguir dos picos del mismo nivel clara indicación de un mayor grado de cristalinidad de la lámina de TiO<sub>2</sub>, esto reafirma la sensibilidad superficial del láser UV.

Se sabe que la transición <sup>6</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub> es eléctricamente permitida (transiciones de dipolos eléctricos), y es altamente sensible al entorno de los iones del Eu<sup>3+</sup>.<sup>31</sup> Contrariamente, la transición <sup>6</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1</sub> es magnéticamente permitida (transiciones del dipolo magnético), y casi no sufre influencia por la vecindad de la matriz de TiO<sub>2</sub>. De tal forma que, para poder cuantificar la evolución de estas emisiones se definió un factor R en la ecuación (1), como el cociente de las áreas de los picos correspondientes a las transiciones <sup>6</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub> entre <sup>6</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1</sub>, la figura 3.23 muestra los resultados de dicho análisis.

$$R = \frac{A_2(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)}{A_1(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)} \dots\dots\dots (3.3)$$

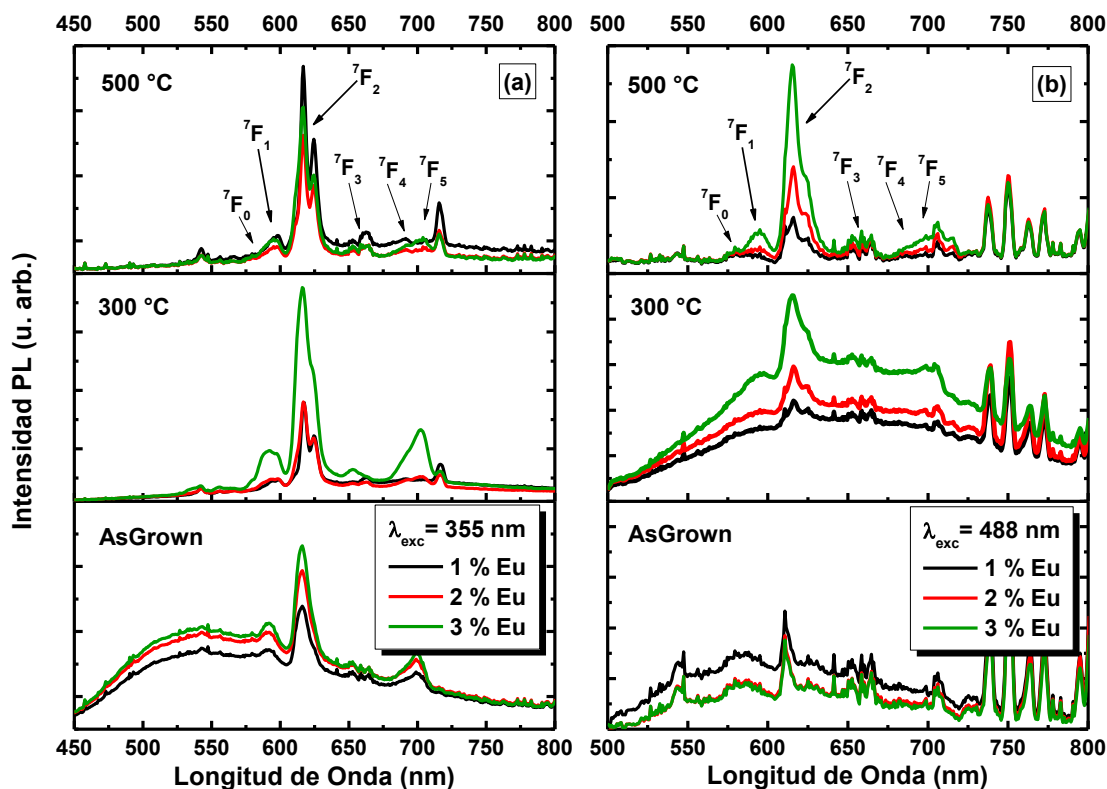
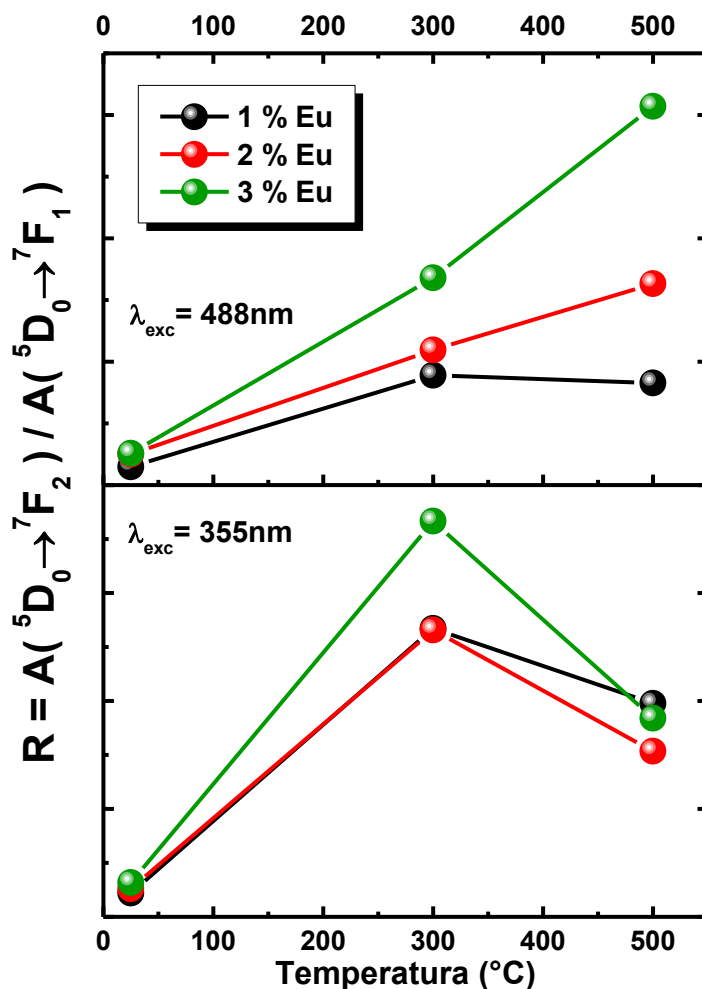


Figura 3.22. Espectros de emisión de PL para excitaciones con (a) 355 nm y (b) 488 nm.

Se puede observar que cuando se utiliza la excitación a 355 nm se obtiene un máximo en 300 °C, debido a que en este punto se redujeron los defectos superficiales y la emisión más intensa fue para la lámina con mayor contenido de Eu - 3%, en 500 °C incrementa mucho la dispersión, con ello la posibilidad de excitar una mayor cantidad de iones de Eu y por ende disminuye la intensidad de PL. Para el caso de la excitación a 488 nm, se observó un incremento gradual de la emisión de PL con los tratamientos térmicos, debido a la disminución de los defectos que afectan a la emisión de los iones de Eu, el incremento en la transparencia de la lámina que permitió tener mayor penetración en las láminas y poder tener una mayor cantidad de iones  $\text{Eu}^{3+}$  emitiendo, la lámina con mayor contenido de Eu - 3% fue la que presentó las PL más intensas después de los tratamientos térmicos. Estos resultados muestran que se consiguió con éxito la preparación de láminas delgadas de titania dopadas con Eu, con una buena emisión centrada fundamentalmente en el rojo. Este tipo de emisión es el que se encuentra en la mayoría de los óxidos dopados con Eu que aparece en su estado de oxidación 3+.



**Figura 3.23.** Evolución con la temperatura de recocido del parámetro R, de la emisión de PL, para las dos excitaciones.

En la Parte II de resultados y las siguientes secciones se mostrarán cambios entre el estado de oxidación 3+ y 2+ del Eu para lograr emisiones específicas, y en particular la emisión del  $\text{Eu}^{2+}$  como una banda ancha que abarca gran parte del rango espectral del visible y sus implicaciones para posibles aplicaciones en iluminación.

## Referencias

- <sup>1</sup> M. Borlaf, M.T. Colomer, R. Moreno, A.L. Ortiz, "Rare earth-doped  $\text{TiO}_2$  nanocrystalline thin films: Preparation and thermal stability", *Journal of the European Ceramic Society*, **34** (2014) 4457.
- <sup>2</sup> M. Borlaf, M.T. Colomer, F. Cabello, R. Serna, R. Moreno, "Electrophoretic Deposition of  $\text{TiO}_2/\text{Er}^{3+}$  Nanoparticulate Sols", *J. Phys. Chem. B*, **117** (2013) 1556.
- <sup>3</sup> M. Borlaf, M.T. Colomer, R. Moreno, A.L. Ortiz, "Effect of  $\text{Er}^{3+}$  doping on the thermal stability of  $\text{TiO}_2$  nanoparticulate xerogels", *J. Nanopart. Res.*, **15** (2013) 1752.
- <sup>4</sup> M. Borlaf, M.T. Colomer, R. Moreno, A. de Andrés, "Structural and Photoluminescence Study of  $\text{Eu}^{3+}/\text{TiO}_2$  Xerogels as a Function of the Temperature Using Optical Techniques", *J. Am. Ceram. Soc.*, **98**(1) (2015) 338.



- <sup>5</sup> T. Watanabe, A. Nakajima, R. Wang, M. Minabe, S. Koizumi, A. Fujishima, K. Hashimoto, "Photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of titanium dioxide coated glass", *Thin Solid Films*, **351** (1999) 260.
- <sup>6</sup> D.A.H. Hanaor, C.C. Sorrell, "Review of the anatase to rutile phase transformation", *J. Mater. Sci.*, **46** (2011) 855.
- <sup>7</sup> J. Zhang, M. Li, Z. Feng, J. Chen, C. Li, "UV Raman spectroscopic study on TiO<sub>2</sub>. I. Phase transformation at the surface and in the bulk", *J. Phys. Chem. B*, **110** (2006) 927-935.
- <sup>8</sup> E. Camps, V.H. Castrejón-Sánchez, M. Camacho-López, R. Basurto, "Influence of the nitriding process on the band-gap of TiO<sub>2</sub> thin films with phase mixture", *Thin Solid Films*, **581** (2015) 54.
- <sup>9</sup> W. Ma, Z. Lu, M. Zhang, "Investigation of structural transformations in nanophase titanium dioxide by Raman spectroscopy", *Appl. Phys. A*, **66** (1998) 621.
- <sup>10</sup> I.M. Clegg, N.J. Everall, B. King, H. Melvin, C. Norton, "On-Line analysis using Raman Spectroscopy for process control during the manufacture of titanium dioxide", *Appl. Spectrosc.*, **55** (2001) 1138.
- <sup>11</sup> F.D. Hardcastle, "Raman spectroscopy of titania (TiO<sub>2</sub>) nanotubular water-splitting catalysts", *J. Ark. Acad. Sci.*, **65** (2011) 43.
- <sup>12</sup> L. Yang, B. Kruse, "Revised Kubelka-Munk theory. I. Theory and application", *J. Opt. Soc. Am. A*, **21** (2004) 1933.
- <sup>13</sup> L. Yang, S.J. Miklavcic, "Revised Kubelka-Munk theory. III. A general theory of light propagation in scattering and absorptive media", *J. Opt. Soc. Am. A*, **22** (2005) 1866.
- <sup>14</sup> K.M. Reddy, S.V. Manorama, A.R. Reddy, "Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles", *Mater. Chem. Phys.* **78** (2002) 239.
- <sup>15</sup> N. Serpone, D. Lawless, R. Khairutdinov, "Size effects on the photophysical properties of colloidal anatase TiO<sub>2</sub> particles: size quantization versus direct transitions in this indirect semiconductor?", *J. Phys. Chem.*, **99** (1995) 16646.
- <sup>16</sup> S. Núñez-Sánchez, P.M. Roque, R. Serna, A.K. Petford-Long, "Si nanoparticle-Er<sup>3+</sup> coupling through contact in as-deposited nanostructured films", *Appl. Phys. Lett.*, **98** (2011) 151109.
- <sup>17</sup> V. Stengl, S. Bakardjieva, N. Murafa, "Preparation and photocatalytic activity of rare earth doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles", *Materials Chemistry and Physics*, **114** (2009) 217.
- <sup>18</sup> A. Bahtat, M. Bouazaoui, M. Bahtat, J. Mugnier, "Fluorescence of Er<sup>3+</sup> ions in TiO<sub>2</sub> planar waveguides prepared by a sol-gel process", *Opt. Commun.*, **111** (1994) 55.
- <sup>19</sup> M. Langlet, C. Courtier, J. Fick, M. Audier, W. Meffre, B. Jacquier, R. Riment, "Sol-gel thin film deposition and characterization of a new optically active compound: Er<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>", *Opt. Mat.*, **16** (2001) 463.
- <sup>20</sup> M. Langlet, C. Courtier, J. Fick, M. Audier, W. Meffre, B. Jacquier, R. Riment, "Sol-gel thin film deposition and characterization of a new optically active compound: Er<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>", *Opt. Mat.*, **16** (2001) 463.
- <sup>21</sup> C.C. Ting, S.Y. Chen, W.F. Hsieh, H.Y. Lee, "Effects of yttrium codoping on photoluminescence of erbium-doped TiO<sub>2</sub> films", *J. Appl. Phys.*, **90** (2001) 5564.
- <sup>22</sup> W. Luo, C. Fu, R. Li, Y. Liu, H. Zhu, X. Chen, "Er<sup>3+</sup>-doped anatase TiO<sub>2</sub> nanocrystals: Crystal-Field levels, Excited-State dynamics, Upconversion, and Defect Luminescence", *Small*, **7** (2011) 3046.
- <sup>23</sup> J. Zhang, X. Wang, W.T. Zheng, X.G. Kong, Y.J. Sun, X. Wang, "Structure and luminescence properties of TiO<sub>2</sub>:Er<sup>3+</sup> nanocrystals annealed at different temperatures". *Mater. Lett.*, **61** (2007) 1658.
- <sup>24</sup> A. Patra, C.S. Friend, R. Kapoor, P.N. Prasad, "Fluorescence Upconversion Properties of Er<sup>3+</sup>-Doped TiO<sub>2</sub> and BaTiO<sub>3</sub> Nanocrystallites", *Chem. Mater.*, **15** (2003) 3650.
- <sup>25</sup> P.K. Wu, B.R. Ringeisen, D.B. Krizman, C.G. Frondoza, M. Brooks, D.M. Bubb, R.C.Y. Auyeung, A. Piqué, B. Spargo, R.A. McGill, D.B. Chrisey, "Laser transfer of biomaterials: matrix-assisted pulsed laser evaporation (MAPLE) and MAPLE direct write", *Rev. Sci. Instrum.*, **74** (2003) 2546.
- <sup>26</sup> A. Piqué, "The matrix-assisted pulsed laser evaporation (MAPLE) process: origins and future directions", *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, **105** (2011) 517.
- <sup>27</sup> A. Rotaru, C. Constantinescu, A. Mândrăleanu, P. Rotaru, A. Moldovan, K. Gyoryová, M. Dinescu, V. Balek, "Matrix assisted pulsed laser evaporation of zinc benzoate for ZnO thin films and non-isothermal decomposition kinetics", *Thermochimica Acta*, **498** (2010) 81.
- <sup>28</sup> A. Piqué, "The Matrix-Assisted Pulsed Laser Evaporation (MAPLE) process: origins and future directions", *Appl Phys A*, **105** (2011) 517.
- <sup>29</sup> E. György, A. Pérez del Pino, C. Logofatu, C. Cazan, A. Duta, "Simultaneous Laser-Induced Reduction and Nitrogen Doping of Graphene Oxide in Titanium Oxide/Graphene Oxide Composites", *J. Am. Ceram. Soc.*, **97**(9) (2014) 2718.

---

<sup>30</sup> M. Borlaf, R. Moreno, A.L. Ortiz, M.T. Colomer, "Synthesis and photocatalytic activity of Eu<sup>3+</sup>-doped nanoparticulate TiO<sub>2</sub> sols and thermal stability of the resulting xerogels", *Materials Chemistry and Physics*, **144** (2014) 8.

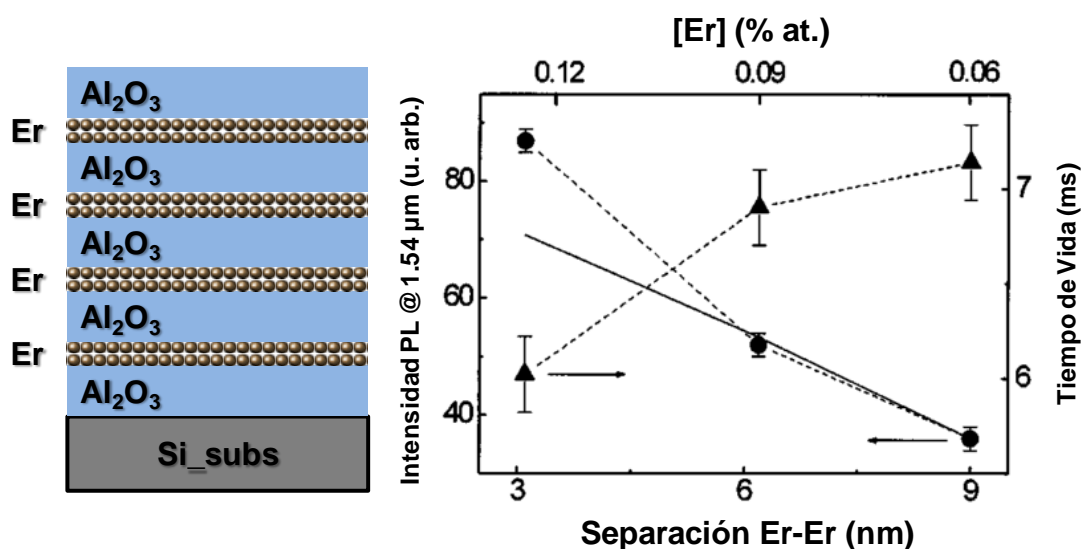
<sup>31</sup> S.M. Lima, L.H. Da Cunha Andrade, J.R. Silva, A.C. Bento, M.L. Baesso, J.A. Sampaio, L.A. De Oliveira Nunes, Y. Guyot, G. Boulon "Broad combined orange-red emissions from Eu<sup>2+</sup>- and Eu<sup>3+</sup>-doped low-silica calcium aluminosilicate glass", *Opt. Express*, **20** (2012) 12658.

# **Parte II: Emisión de luz en sistemas de láminas delgadas de oxi-nitruros**

## **3.2. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopados con Eu, Tb, Tm**

Esta parte del trabajo se llevó a cabo en el marco del proyecto AMALIE (TEC2012-38901-C02) que se realizó en colaboración con el grupo Lighting del IREC. El objetivo de este proyecto fue el desarrollo de arquitecturas nanoestructuradas de materiales luminiscentes susceptibles de ser integradas para el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos, tanto en el visible como en el infrarrojo cercano. Los materiales objeto de estudio fueron los óxidos (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), oxi-nitruros (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiAlON) y vidrios (teluritos). Como se ha explicado en la introducción, esta tesis contempla el estudio de los dos primeros tipos de materiales.

El trabajo se inició con la preparación de estructuras basadas en  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La fabricación de láminas delgadas de óxido de aluminio amorfo dopado con distintas tierras raras, ha sido ampliamente estudiada por PLD y extensamente investigada con anterioridad en el grupo GPL, figura 3.24.<sup>1,2,3,4</sup> Debido a sus propiedades ópticas de transmisión, absorción e índice de refracción, este material es un excelente candidato como matriz de tierras raras para aplicaciones fotónicas. En particular, estudiaron exhaustivamente un sistema de multicapas compuesto por Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (matriz) y Er (dopante),<sup>5</sup> mediante un proceso en vacío de ablación alternada de dos blancos. Con un apropiado control de la ablación sobre cada uno de los blancos, pudieron determinar la separación óptima entre capas de Er que es de unos pocos nanómetros (< 3 nm), en otras palabras el espesor de la capa de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, para poder obtener mayores emisiones de PL en el NIR entorno a 1.53  $\mu$ m y simultáneamente determinar las condiciones para distintos rangos de tiempos de vida de emisión, de  $\approx$  6 milisegundos;<sup>5</sup> e inclusive sistemas de co-dopados de tierras raras.<sup>6,7</sup> o semiconductores.<sup>8</sup>



**Figura 3.24.** Esquema de las láminas Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er, y resultados PL (●) y TV (▲), adaptado de ref. [5].

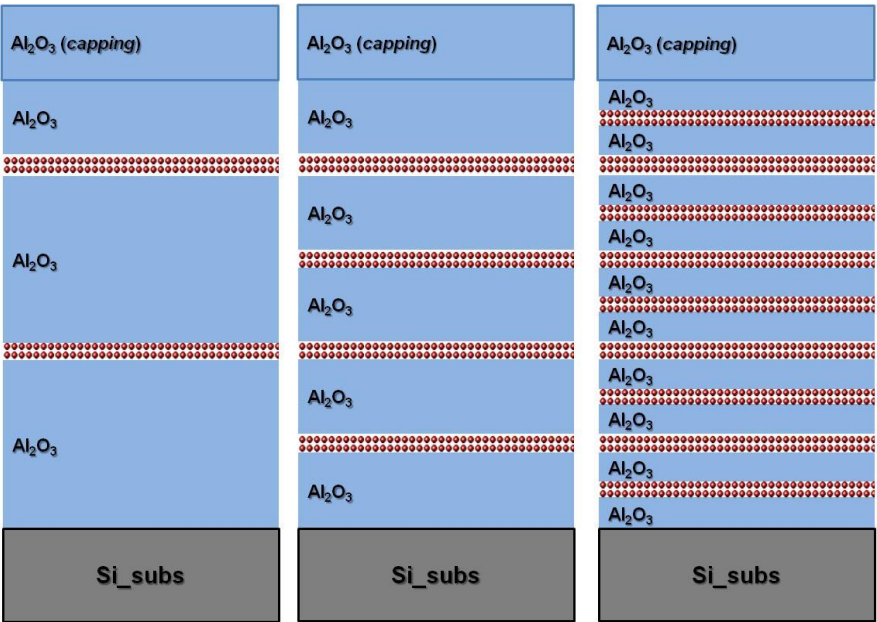
Basándonos en estas ideas, se diseñaron sistemas de multicapas compuestos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y T.R. (Eu, Tb, Tm). Se plantearon dos series de láminas en forma de multicapas nanoestructuradas: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu, en la cual se varió el contenido de Eu dentro un volumen fijo para buscar saturaciones u optimizaciones en la emisión óptica; y RGB (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu:Tb:Tm) buscando combinar las emisiones discretas de cada una de las T.R. y variar su contenido para modificar su emisión óptica.

Ya que estos espesores son extremadamente pequeños, en ocasiones del orden de pocos nanómetros (< 10 nm), hablar de capas continuas puede resultar conflictivo, ya que los

mecanismos de nucleación a estas escalas están en la etapa inicial de formación, por tanto en su lugar para referirse a una capa determinada de depósito se asociará con un cierto número de pulsos de ablación sobre el blanco de un material determinado con un cierto "espesor" generado. Como se mencionó en la sección experimental, se llevó a cabo un depósito de referencia, en este caso por ejemplo únicamente empleando el blanco de alúmina, para poder vincular la reflectividad *in situ* y el espesor obtenido por elipsometría *ex situ*. El hardware y software que controlan al láser de excimeros requieren de un generador de pulsos, de esta forma si se sabe el tiempo que dura el experimento y la frecuencia de repetición de ablación a la cual se lleva a cabo el depósito, se puede determinar con precisión el número de pulsos empleado para producir un espesor específico.

**3.2.1. Estructuras Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu**

En esta serie de depósitos de láminas delgadas, se diseñaron arquitecturas nanoestructuradas de multicapas variando la cantidad de inter-capas de Eu, pero con la restricción de tener un espesor final fijo de  $150 \pm 15$  nm. La figura 3.25 muestra una esquematización de este tipo de depósitos y la tabla 3.2 el resumen de los espesores y pulsos utilizados para cada lámina. Ya que el tipo de emisión del Eu más estable es cuando se encuentra en estado de oxidación 3+. La finalidad de esta serie de experimentos fue primeramente poder variar volumétricamente el contenido de Eu (concentración) y finalmente poder encontrar un punto máximo, o saturación, en la optimización de la emisión Eu<sup>3+</sup>. Para evitar en lo máximo posible interacciones con el medio ambiente, se colocó siempre al final del depósito una capa de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre las láminas conocida como *capping*, ésta tuvo espesores entre 7 y 15 nm de tal forma que la última capa de Eu tuviese encima aproximadamente 15 nm. Para cada capa de dopado de Eu, se depositaron 40 pulsos.



**Figura 3.25.** Esquema de los sistemas de multicapas depositados para la serie de láminas Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu.

Espesor lámina	Velocidad de depósito Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
≈ 150 nm	0.041 nm/s

# Capas	Δ Capa (nm)	# Pulsos por capa	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ref.
1	228	111220	
10	15	7317	
20	7.5	3659	
40	3.75	1829	
60	2.5	1220	
80	1.875	915	
160	0.9375	457	
320	0.46875	229	

**Tabla 3.2.** Principales parámetros experimentales tomados en consideración para la fabricación de láminas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu. Los pulsos corresponden a la ablación sobre el blanco de α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, para la matriz.

Como en todas las series de depósitos, se creció una lámina de referencia para poder obtener la velocidad de depósito, siguiendo el procedimiento descrito en la sección experimental. Como también se mencionó que espesores similares al de una monocapa atómica resulta más simple considerar la cantidad de pulsos de ablación sobre el blanco de alúmina y estimar luego un "espesor" en función de la velocidad de depósito.

Después del depósito, estas láminas fueron sometidas a tratamientos térmicos para disminuir la presencia de defectos en la matriz, fenómeno observado en trabajos previos sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er, que usualmente son vacantes de oxígeno debido a que el crecimiento se realiza en vacío, y por tanto es de esperar una reducción o cambio en la estequiometría del blanco en su transferencia al sustrato. Los tratamientos térmicos son indispensables también para llevar a cabo el proceso de "activación" de la tierra rara (T.R.), esta activación consiste principalmente en mejorar el estado de oxidación, por ejemplo: Eu<sup>2+</sup> o Eu<sup>3+</sup>.

Se hicieron estudios de microscopía óptica a las láminas para ver su efecto con la presencia del dopante en distintos contenidos y posterior a los tratamientos térmicos a 700 °C. La figura 3.26 muestra las imágenes obtenidas mediante microscopio utilizando el objetivo de 50x, previamente se llevó a cabo la calibración adquiriendo la imagen de una lámina patrón (los detalles fueron presentados en la sección experimental), en la lámina recién crecida (*AsGrown*) sin europio se puede notar claramente una buena homogeneidad con pocas partículas de tamaños, y a medida que se incorporan cada vez más depósitos de Eu estas partículas tienden a incrementar cubriendo un área mayor. En las láminas sometidas a 700 °C inesperadamente grandes circunferencias o medias esferas fueron visibles, variando ligeramente la focalización se pudo tener evidencia de estas esferificaciones, muy probablemente son burbujas que se forman entre el sustrato y la matriz como un fenómeno de dilatación y relajación de la alúmina. También algo muy importante que se observó, fue que a medida que incrementó la concentración de europio en las láminas, estas burbujas tienden a disminuir, dando lugar por tanto a láminas con mejores superficies después del procesado térmico.

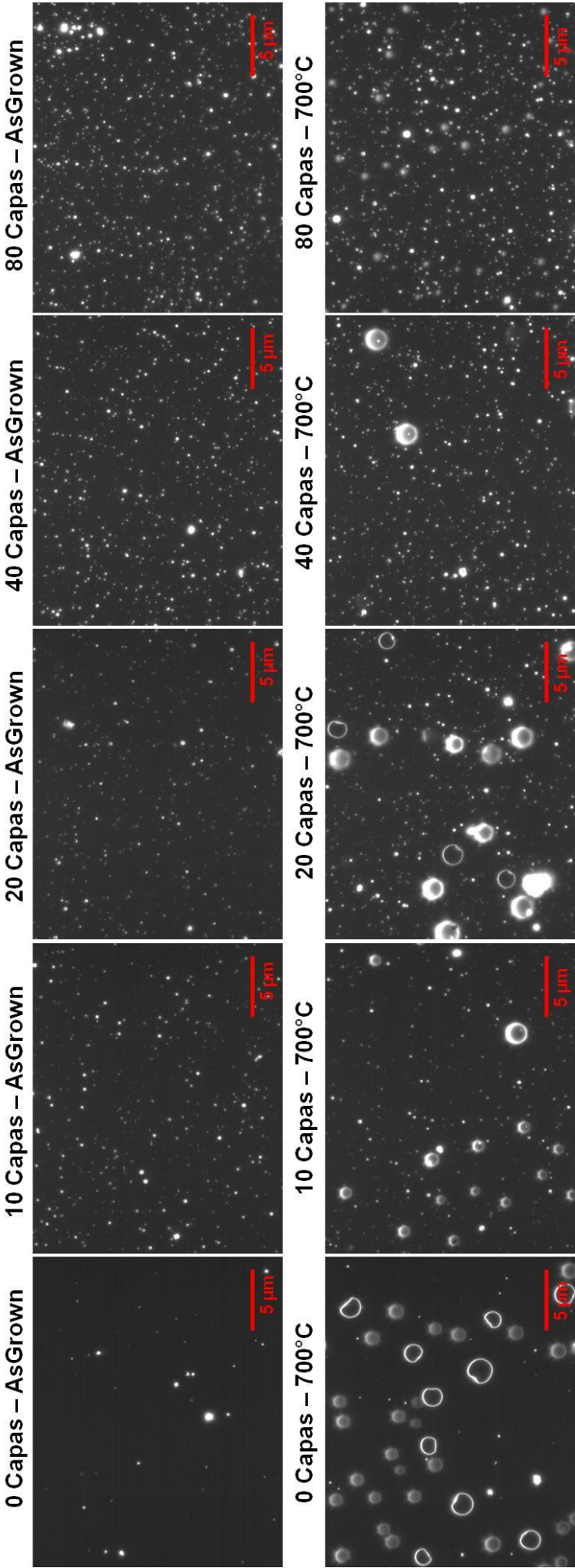
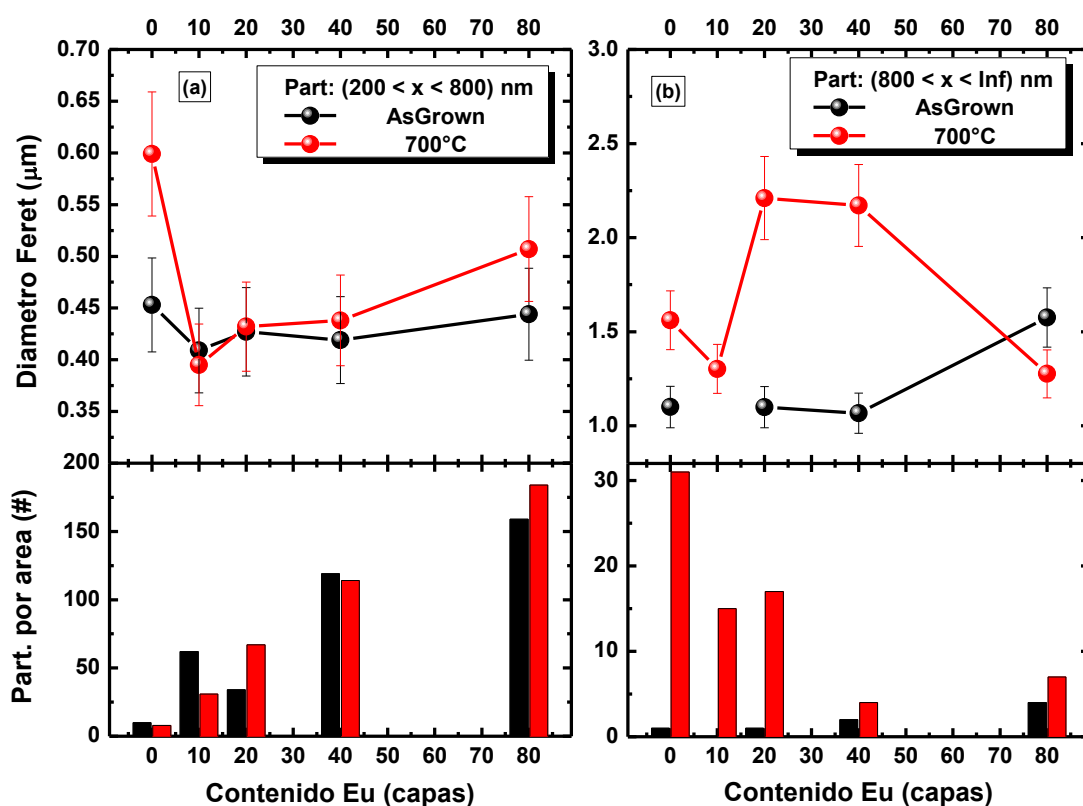


Figura 3.26. Microscopía Óptica de láminas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu con diferentes contenidos de capas de Eu.



Para tener un resultado cuantitativo de los tamaños y la presencia de estas partículas, se utilizó el software ImageJ para procesar las imágenes (los detalles de este análisis, así como la calibración se detallan en la sección experimental). Como se puede hacer notar en la figura 3.26, son casi inmediatamente distinguibles dos grupos en función del tamaño de partículas: las mencionadas esferas y algunas mucho menores que se encuentran en el fondo. Es por ello que para este análisis se consideraron dos rangos: uno que considera "partículas pequeñas" entre 200 y 800 nm de diámetro, y otro para "partículas grandes" con tamaños mayores a 800 nm, los resultados se presentan en la figura 3.27(a) y (b) respectivamente, dichas dimensiones están expresadas en términos del diámetro de Feret que implica objetos o partículas con formas geométricas irregulares y no necesariamente esféricas.

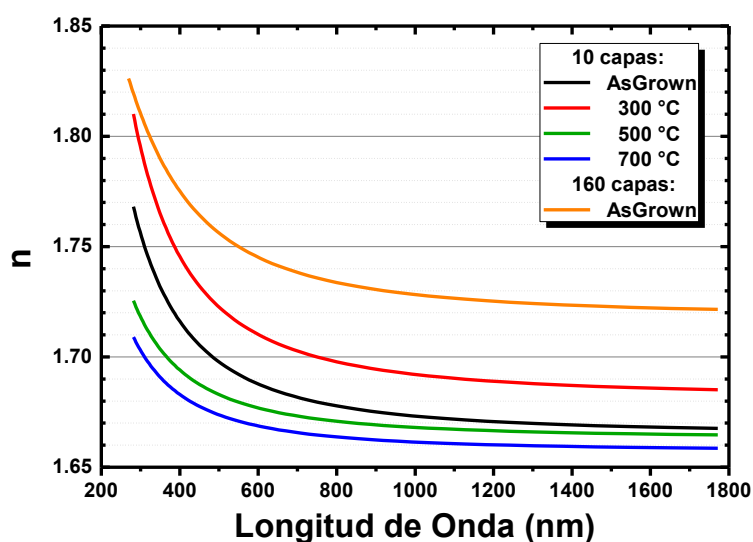
En la parte superior de la figura 3.27(a) se muestran los resultados del diámetro de Feret para las "partículas pequeñas" y se podría concluir que estadísticamente el tamaño promedio se mantiene constante tanto para las láminas sin y con tratamientos térmicos  $\approx 450$  nm de diámetro, y con un ligero incremento del valor promedio en función del contenido de europio desde 395 a 507 nm. La lámina sin europio recocida a 700 °C tiene un valor ligeramente más alto  $\approx 599$  nm, como se puede observar en la figura 3.27(a) la cobertura de "partículas grandes" es mucho mayor y esto afecta al promedio hecho por el software de análisis y a la desviación estándar. La parte inferior de figura 3.27(a) presenta el número de partículas por área observada para las dos situaciones estudiadas *AsGrown* y 700 °C, dando una tendencia más clara en cuanto a la cobertura de estas partículas dentro de las láminas, resultando en un incremento en la presencia de las partículas en función del contenido de europio.



**Figura 3.27.** Análisis del tamaño de las partículas observadas para las láminas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu, partículas con diámetros (a) entre 200 y 800 nm y (b) mayores a 800 nm.

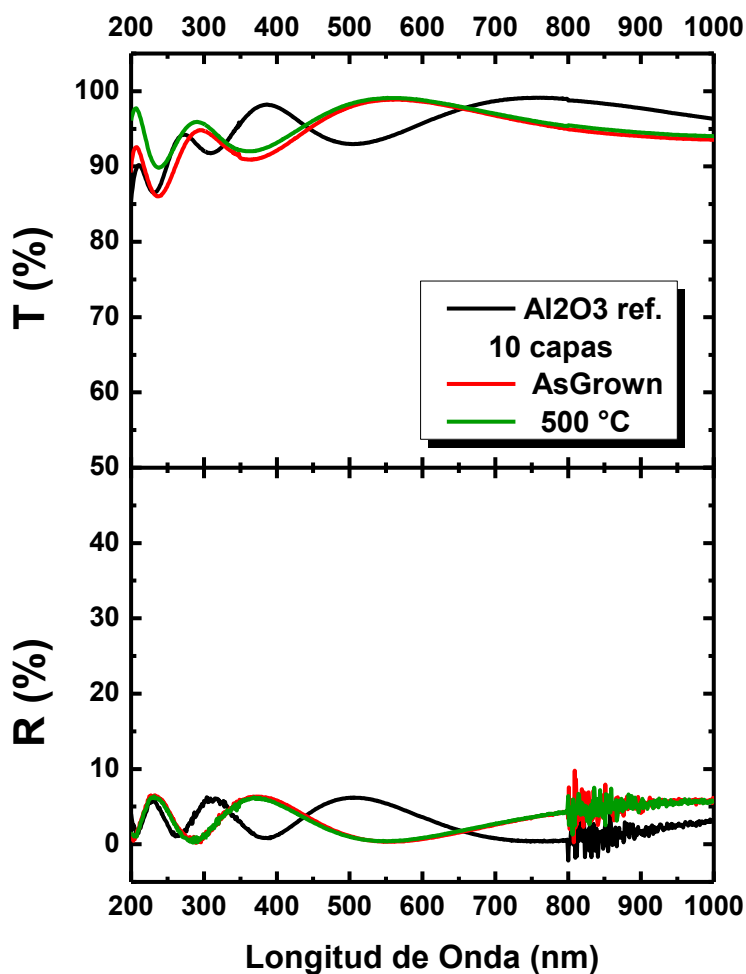
De forma análoga para las "partículas grandes", en la parte superior de la figura 3.27(b), se muestran los resultados de los diámetros de Feret, en donde la situación cambia entre las láminas *AsGrown* que a pesar de tener tamaños promedios entre 1.1 y 1.6  $\mu\text{m}$  la cobertura del área fue mucho menor, con apenas unas pocas cuentas de 1 a 4 de ellas. Para las láminas recocidas a 700 °C la partículas tuvieron tamaños significativamente mayores de 1.3 hasta 2.2  $\mu\text{m}$ , como se mencionó éstas son las burbujas que aparecen en la alúmina durante los recocidos, y que la presencia de éstas tiende a disminuir con el incremento en contenido de europio. En concreto, en la lámina de 10 capas *AsGrown* no se observó ninguna partícula grande, y es por ello que la gráfica (b) para el diámetro de Feret sea discontinua. Lo anterior puede deberse a que como disminuye la separación en capas de Eu, se logra gradualmente incorporar en mayor medida al dopante dentro de la matriz.

Como sería de esperar, la presencia de un agregado en la matriz, en este caso el dopado con Eu, puede alterar las propiedades ópticas. Por ello se llevaron a cabo estudios por elipsometría para ver la evolución del índice de refracción ( $n$ ) y el coeficiente de extinción ( $k$ ). La figura 3.28 muestra el índice de refracción en función de la longitud de onda para las láminas con 10 y 160 capas de Eu. Como se verá más adelante, los valores de  $n$  en el rango visible se encuentran centro de 1.67-1.73, y son consistentes con valores para Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Figura 3.28.** Índices de refracción para láminas con varias concentraciones de Eu, *AsGrown* y a distintos tratamientos térmicos.

Complementariamente, se investigaron las propiedades de transmisión y reflexión en el rango UV-Vis-NIR mediante espectrofotometría de incidencia normal y con esfera integradora, respectivamente, para algunas de las láminas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopadas con Eu. En la figura 3.29 se presentan los resultados de la lámina con 10 capas de Eu en *AsGrown* y a 500 °C, las oscilaciones son características de las interferencias entre materiales en forma de lámina delgada y la superficie del sustrato, ya que tienen distintos índices de refracción. Por ejemplo, la técnica de elipsometría utiliza modelos con esta información para estimar simultáneamente el índice de refracción y el espesor de la lámina. Los fotones que inciden sobre la lámina pueden tener tres tipos de interacciones: reflexión (R), transmisión (T) y/o absorción (A).



**Figura 3.29.** Espectros de UV-Vis-NIR para los modos de transmitancia (T) y reflectancia (R).

Teniendo en cuenta el principio de conservación de energía:  $T + R + A = 1$ , y llevando a cabo las correcciones apropiadas para quitar las contribuciones del sustrato se puede obtener la absorbancia (A), en la figura 3.30(a) se presenta A en tanto por ciento. En la figura 3.30(b) se muestra el detalle de la región de 200 a 400 nm, para: una lámina conformada por una capa de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de referencia sin Eu, la lámina con 10 capas de Eu en *AsGrown* y después del recocido a 500 °C. La lámina de referencia como es de esperarse tiene una absorbancia muy baja, debido a su alta transparencia. En los casos de las láminas dopadas, la A también es muy baja, inclusive ligeramente menor para el caso de la lámina con el recocido a 500 °C, de la misma forma que disminuyó el índice de refracción, lo que puede ser debido a la disminución de defectos en el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como consecuencia del tratamiento térmico. Cabe mencionar que la banda de absorción vista en la lámina de referencia, incrementó su FWHM y sufrió un ligero desplazamiento de 250 a 260 nm, inicialmente por la presencia del dopante y finalmente debido al tratamiento térmico. Esta puede ser una primera aproximación con respecto a la absorción del Eu y que posteriormente será de interés para la excitación óptica y luminiscencia. Más adelante se mostrarán los resultados de la excitación y emisión de fotoluminiscencia (PLE y PL), en donde la primera toma en consideración las longitudes de onda (típicamente en el rango UV-Violeta-Azul) que producen las emisiones en el visible.

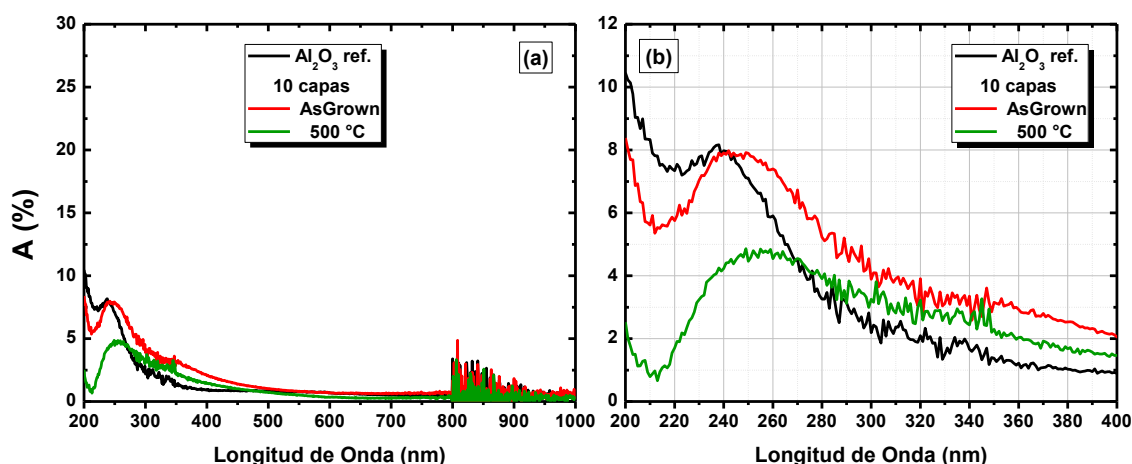


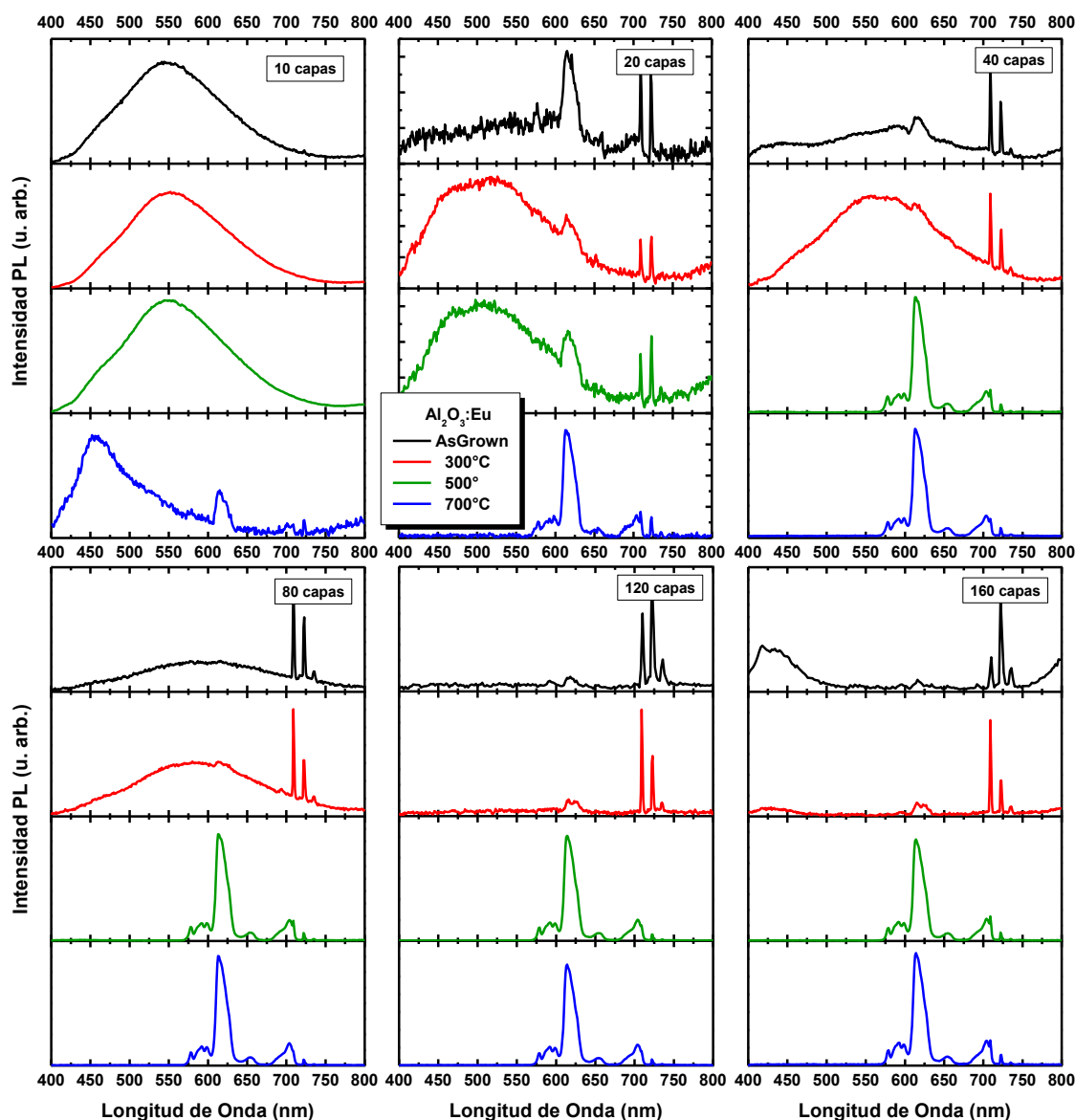
Figura 3.30. (a) Absorbancia Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopado con Eu. (b) Detalle de la región 200-400 nm.

Cabe mencionar que las muestras de xerogeles TiO<sub>2</sub> dopadas con Er, en los espectros de reflectancia difusa se pudieron observar de manera directa los picos de absorción del Er. Sin embargo, tanto para las muestras de xerogeles de TiO<sub>2</sub> dopados con Eu como en las láminas delgadas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopadas con Eu, nunca se pudieron obtener picos discretos de absorción de esta tierra rara.

Para poder evaluar el rendimiento óptico se llevaron a cabo experimentos de fotoluminiscencia (PL), excitando a las láminas con un haz láser en el UV con  $\lambda_{\text{exc}} = 355$  nm. Se estudiaron láminas con distintos contenidos de Eu, expresados como número de capas dentro del volumen fijo establecido de la película delgada. En la figura 3.31 se presentan los espectros de fotoluminiscencia (PL) de las láminas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopadas con Eu desde el estado *AsGrown* y a tres temperaturas de recocido: 300, 500 y 700 °C.

En las láminas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopadas con distintas concentraciones de Eu, se observaron los dos tipos de emisiones características de los iones de Eu en sus distintos estados de oxidación. Para concentraciones bajas y a bajas temperaturas de tratamiento térmico se observa fundamentalmente la emisión de banda ancha característica del Eu en estado de oxidación 2+. A medida que se incrementa la cantidad de capas de Eu, y se aumenta la concentración de iones de Eu en el volumen de la lámina delgada, la emisión de fotoluminiscencia empieza a mostrar picos estrechos característicos de las transiciones intra-f del Eu en estado de oxidación 3+. Este tipo de emisión formada por picos estrechos y bien definidos, se observaron en todas las láminas después de los tratamientos de recocido a mayores temperaturas.

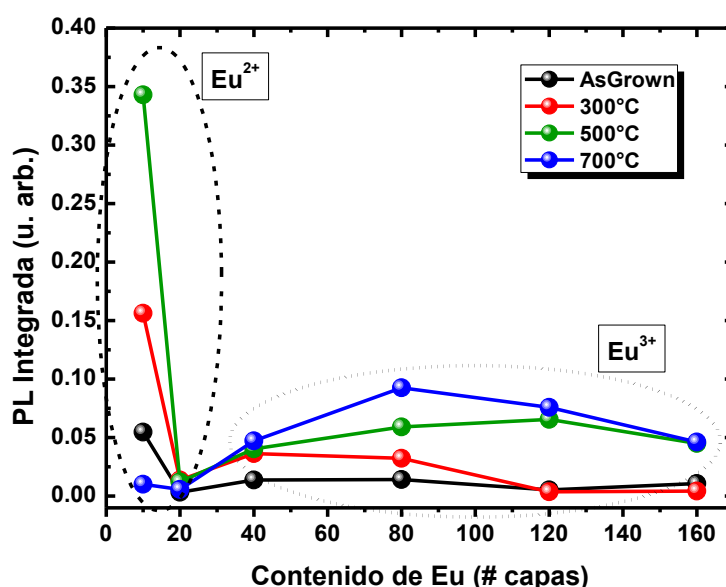
En la lámina con 10 capas de Eu y utilizando las potencias de excitación más baja posible a la salida nominal del láser, se pudo detectar una emisión tipo 2+ para la lámina *AsGrown* y a medida que se realizaron los recocidos a 300 y 500 °C se observó un incremento en la intensidad de esta emisión, esta banda abarca la región espectral de 400 a 800 nm, con máximos entorno a 550-560 nm y FWHM de  $\approx 150$  nm. A partir del recocido a 700 °C ocurrió una transición en la forma del espectro de fotoluminiscencia, y empiezan a aparecer los picos estrechos entorno al rojo.



**Figura 3.31.** Fotoluminiscencia (PL) de las láminas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopadas con Eu en distintas concentraciones y para todas las temperaturas de estudio: *AsGrown*, 300, 500 y 700 °C.

Esto es posiblemente debido a una sobre-oxidación del Eu, que los recocidos se hicieron en aire, que tiene como resultado el que el estado químico cambie de 2+ a 3+. Se puede observar en el mismo espectro que adicionalmente aparece una banda entorno a 450 nm que proviene del Si del sustrato. A la máxima temperatura de estudio la lámina presentó defectos superficiales y por tanto la contribución a la luminiscencia del Eu disminuyó de tal manera que la señal proveniente del Si resulta más evidente. Para las láminas con 20, 40 y 80 capas, inicialmente se pudo observar una emisión tipo 2+ pero con una mezcla de la emisión característica 3+, una vez llevados los tratamientos térmicos a 500 y 700 °C la emisión predominantemente fue tipo 3+. Las láminas con el mayor contenido de Eu, 120 y 160 capas exhibieron únicamente emisiones tipo 3+. Estas láminas presentaron una eficiencia menor de emisión y a todas sus temperaturas tuvieron que ser excitadas a potencias mucho más altas.

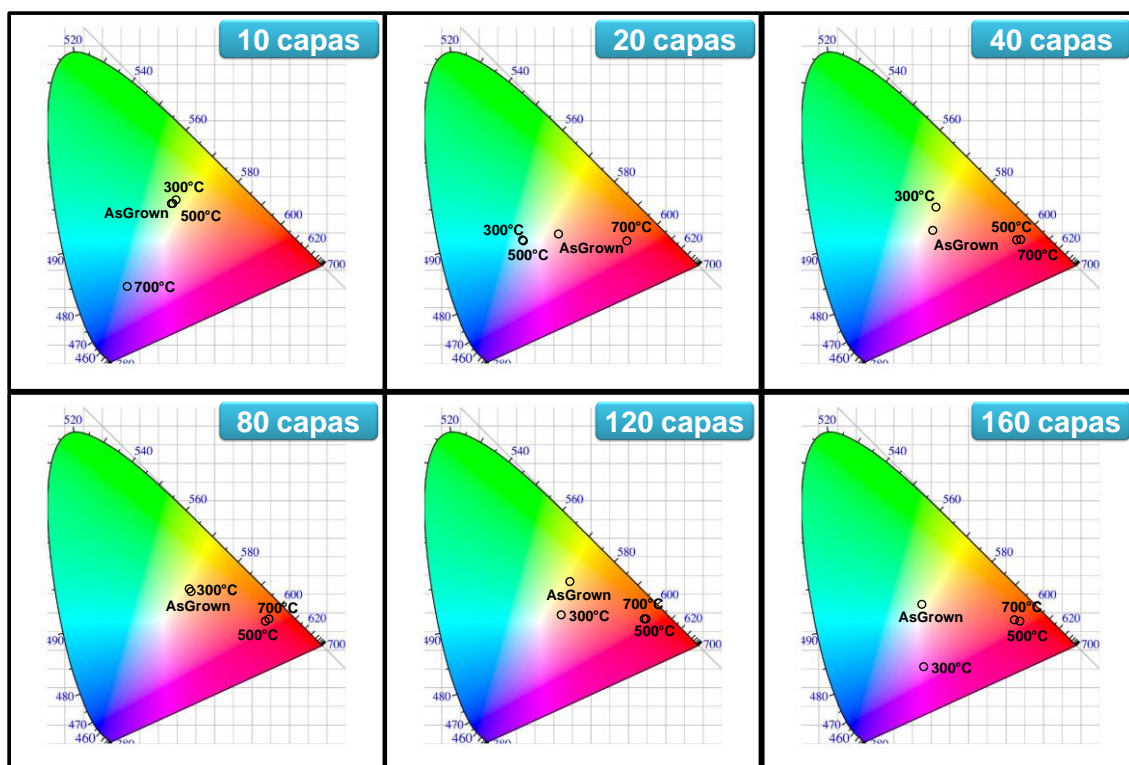
Para poder cuantificar la intensidad de PL entre las distintas láminas, se estudió la intensidad integrada del espectro (área matemática bajo la curva de emisión). En la figura 3.32 se ha representado la emisión de fotoluminiscencia integrada en función del número de capas de dopado de Eu en las láminas, para las diferentes temperaturas de tratamiento térmico. Se indica esquemáticamente el tipo de emisión predominante observada. Se puede concluir que mientras se mantienen las condiciones para que ocurra la emisión  $\text{Eu}^{2+}$ , la optimización ocurre para la lámina con 10 capas de Eu después del tratamiento térmico de 500 °C. Similarmente, la optimización de la emisión  $\text{Eu}^{3+}$  se logró en la lámina con 80 capas de Eu recocida a 700 °C.



**Figura 3.32.** Análisis de la emisión PL integrada de los espectros. Se indican las dos situaciones en función del tipo de emisión del ión dominante  $\text{Eu}^{2+}$  ó  $\text{Eu}^{3+}$ .

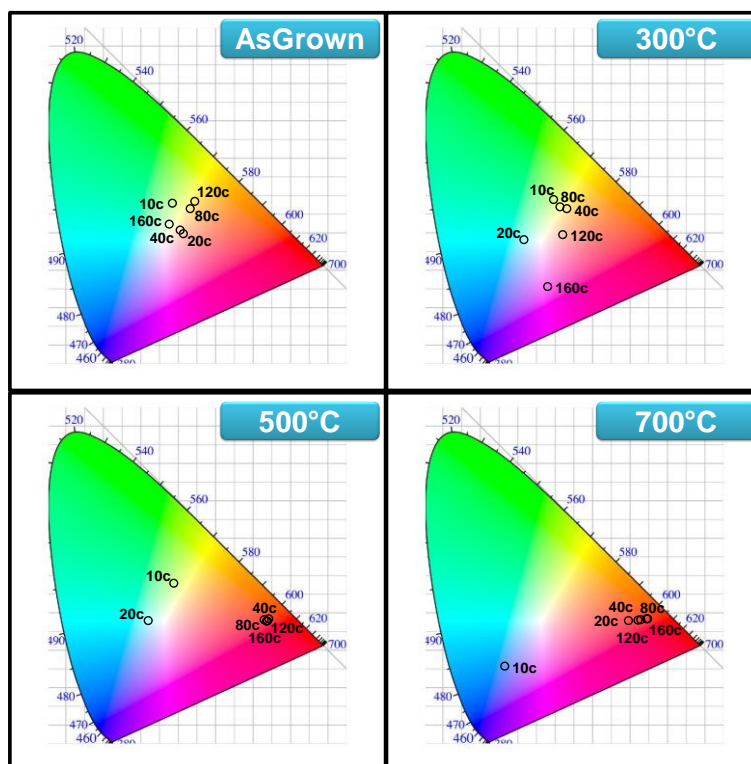
La manera de estandarizar los resultados de láminas que presentan emisiones en el visible, se puede hacer mediante el análisis cromático. Hemos realizado este análisis usando las coordenadas cromáticas establecidas por la *Commission Internationale de l'Éclairage* (CIE) en 1931, conocidas como las "x-y color matching functions" CIE-1931. Este método analiza y ajusta mediante la deconvolución de la emisión a tres regiones espectrales correspondiendo a las luces primarias: rojo, verde y azul (*red, green, blue*, RGB) y se representa con coordenadas X-Y, usualmente se coloca una plantilla con colores para ayudar a identificar el resultado dentro de la región cromática. Se utilizó un script del entorno MathLab, CIE-Coordinate, los resultados se presentan en la figura 3.33. De manera complementaria a PL de la figura 3.32, se puede observar en las láminas de 10 y 20 capas que como la emisión que presentaron es de tipo de banda ancha para *AsGrown*, 300 y 500 °C, a pesar de tener en algunos casos (lámina 20 capas) combinaciones de emisiones de tipo  $\text{Eu}^{2+}$  y  $\text{Eu}^{3+}$ , las coordenadas cromáticas son muy próximas al centro de la emisión del blanco. A 700 °C la lámina con 10 capas se desplaza hacia el azul debido a la emisión del Si mientras que la de 20 capas predomina la emisión  $\text{Eu}^{3+}$  y ésta corresponde hacia el rojo. Para las láminas con 40, 80, 120 y 160 capas, las emisiones en *AsGrown* y 300 °C fueron muy débiles para poder discernir con facilidad el tipo de emisión del Eu inclusive se observó una pequeña banda entre 400 y 450 nm posiblemente debida al Si del sustrato, a pesar de que en algunos espectros se vieron emisiones combinadas, al llevar a cabo la deconvolución se tuvieron emisiones mixtas sin que predominara totalmente la de tipo

3+. Para el caso de las láminas a 500 y 700 °C la emisión tipo 3+ fue mucho más predominante, haciendo que todos los resultados tendieran hacia el rojo.



**Figura 3.33.** Representación de coordenadas cromáticas CIE, para las láminas con creciente número de capas de Eu.

Otra forma de visualizar las tendencias en función de las capas de Eu, es clasificando los resultados por temperaturas de recocido, figura 3.34. Para las láminas *AsGrown* y 300 °C, se pueden ver emisiones muy próximas al centro consideradas emisiones tipo luz blanca, aunque en casi todos casos de las láminas sin tratamientos térmicos la intensidad de emisión es muy baja. Para las láminas a 500 °C, únicamente a menores contenidos de Eu, 10 y 20 capas, tuvieron distribuciones cromáticas próximas al centro de luz blanca, mientras que a mayores concentraciones la emisión  $\text{Eu}^{3+}$  fue predominante haciendo que todas las coordenadas tendieran al rojo. Finalmente para los tratamientos térmicos a 700 °C, la lámina con 10 capas a pesar de tener un pico característico de emisión tipo 3+ simultáneamente presentó una emisión ligeramente más intensa en torno a  $\approx 450$  nm, debida posiblemente a los defectos superficiales de las partículas/esferas observadas por microscopía permitiendo hacer visible la emisión del Si del sustrato; para las láminas con mayores concentraciones de Eu, en todas predominó la emisión  $\text{Eu}^{3+}$  y es por ello que las coordenadas cromáticas tienden al rojo.



**Figura 3.34.** Representación de coordenadas cromáticas CIE, para las láminas con creciente temperatura de tratamiento térmico.

Para poder estudiar los mencionados estados de oxidación del Eu y su entorno, se llevaron a cabo estudios de composición química mediante Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por excitación de rayos X (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS). Se analizaron 3 láminas con distintos contenidos de Eu: 10, 80 y 160 capas, la primera y la última fueron escogidas por ser las más extremas en cuanto a cantidad de capas y la segunda por ser un valor intermedio. La figura 3.35 muestra los resultados para las regiones Al2p ( $\approx 77$  eV) y O1s ( $\approx 534$  eV) correspondientes a los elementos de la matriz, los resultados corresponden a zonas interiores de las láminas después de haber erosionado la superficie superior que pudo haber estado en contacto con aire y/o contaminantes, señales similares se han visto en trabajos previos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er,<sup>9</sup> en ambos elementos se pueden observar ligeros desplazamientos de los picos en  $\pm 2$  eV, que puede ser causado por sub-estequiometría debido a defectos en la matriz y a las distintas contribuciones entre los enlaces Al-Al, Al-O, O-O y Eu-O, en distintas situaciones de tratamientos térmicos, por ejemplo: para el caso del Al2p en la lámina de 80 capas *AsGrown*, que el pico se desplace a menores energías sería indicativo de mayor contribución de enlaces Al-Al como resultado de una sub-estequiometría en la matriz;<sup>9</sup> en la lámina de 10 capas a 700 °C que el pico del O1s tienda a desplazarse a mayores energías podría indicar una sobre-oxidación incrementando la señal debido a las contribuciones de los enlaces O-O y Eu-O.<sup>10</sup>



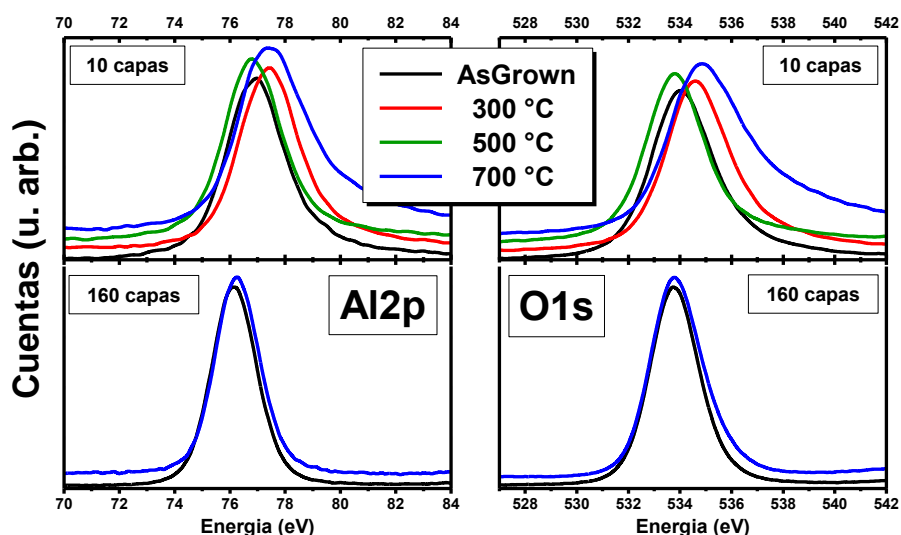


Figura 3.35. XPS de las señales correspondientes al Al<sub>2</sub>p y O1s de los elementos de la matriz.

La región Eu3d usualmente consiste de dos parejas de picos:  $\approx 1125$ - $1155$  eV y  $\approx 1135$ - $1165$  eV, que corresponden a los dos estados posibles de oxidación del Eu: el ion divalente 2+ y el ion trivalente 3+, respectivamente. Éstos han sido estudiados extensamente para Eu en distintas matrices por Mercier *et al.*,<sup>10</sup> Qi *et al.*,<sup>11</sup> Li *et al.*,<sup>12</sup> y Chul *et al.*,<sup>13</sup> entre muchos otros. En la figura 3.36 se pueden observar los picos más intensos correspondientes a la señal del Eu en estado 2+ en torno a 1128.8 y 1158.1 eV; y un único pico mucho menos intenso en 1136.9 eV debido a la pequeña proporción del Eu<sup>3+</sup>. La posición de los picos Eu<sup>2+</sup> así como su FWHM no cambió con respecto al número de capas de Eu, sin embargo, la intensidad en la señal incrementó con el tratamiento térmico, esto se puede observar en la figura 3.36, comparando el nivel de ruido entre las lámina con 10 y 160 capas AsGrown con la recocida a 700 °C.

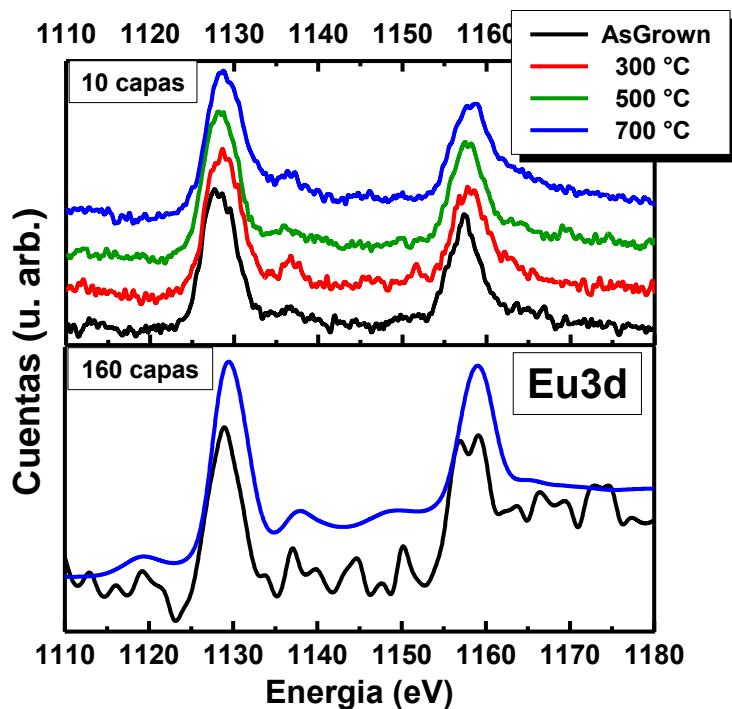
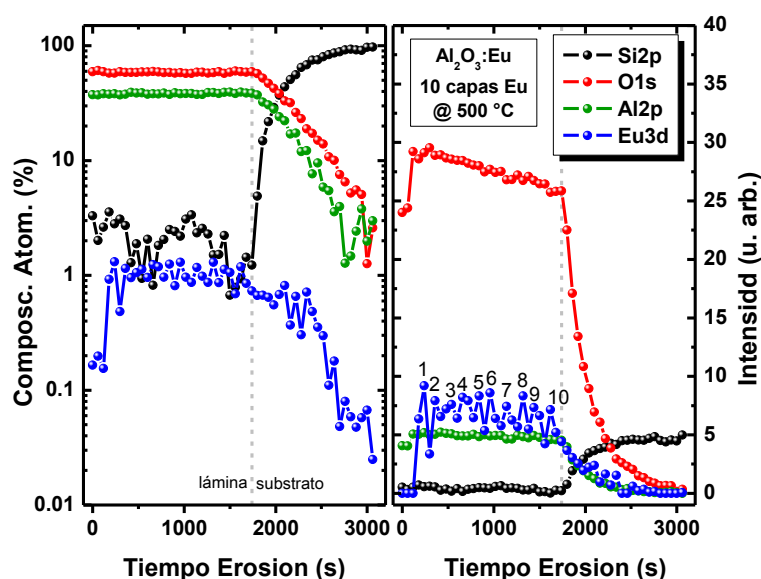


Figura 3.36. XPS de la señal Eu3d del dopante para láminas con distintas capas de Eu y tratamientos térmicos.

Por último se estudió el perfil de composición de las láminas con 10 capas de Eu después del tratamiento a 500 °C, es decir la lámina con la PL tipo Eu<sup>2+</sup> más intensa, llevando a cabo una erosión controlada. En la figura 3.37 se muestran los resultados de la composición atómica en escala logarítmica en función de la profundidad, se observa que en el interior de la lámina los valores para Al y O, 40 y 60 respectivamente, están muy próximos a los estequiométricos del compuesto de óxido de aluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y se mantienen constantes hasta llegar al sustrato, en la figura 3.37 se ha indicado la interfase lámina-sustrato con una línea vertical punteada. Por otra parte, la intensidad registrada por el detector, se pueden observar pequeños incrementos en la intensidad debidos a cada una de las 10 capas a medida que realiza la erosión de la lámina. Estas medidas nos permiten determinar que la concentración de Eu para la lámina de 10 capas es de 1 %, para 80 capas entorno al 8 % y para 160 capas 16 %.

A pesar de que la señal del Eu fue apenas detectable por esta técnica de caracterización, ya que corresponde a valores cercanos a  $\approx 1$  %, mediante fotoluminiscencia fue mucho más simple discernir entre un tipo de estado químico del otro debido a la gran diferencia entre las emisiones de los dos estados de oxidación. Cabe mencionar que, debido a que el proceso de fabricación no involucra un proceso de reducción de 3+ a 2+, ya que se parte de la extracción de material de un blanco metálico, es de esperarse una señal de tipo Eu<sup>2+</sup> y únicamente cuando se logra sobre-oxidar a las láminas se obtuvo emisión PL de tipo Eu<sup>3+</sup>, es por ello que por XPS se observó su señal predominantemente en  $\approx 1127$  eV.



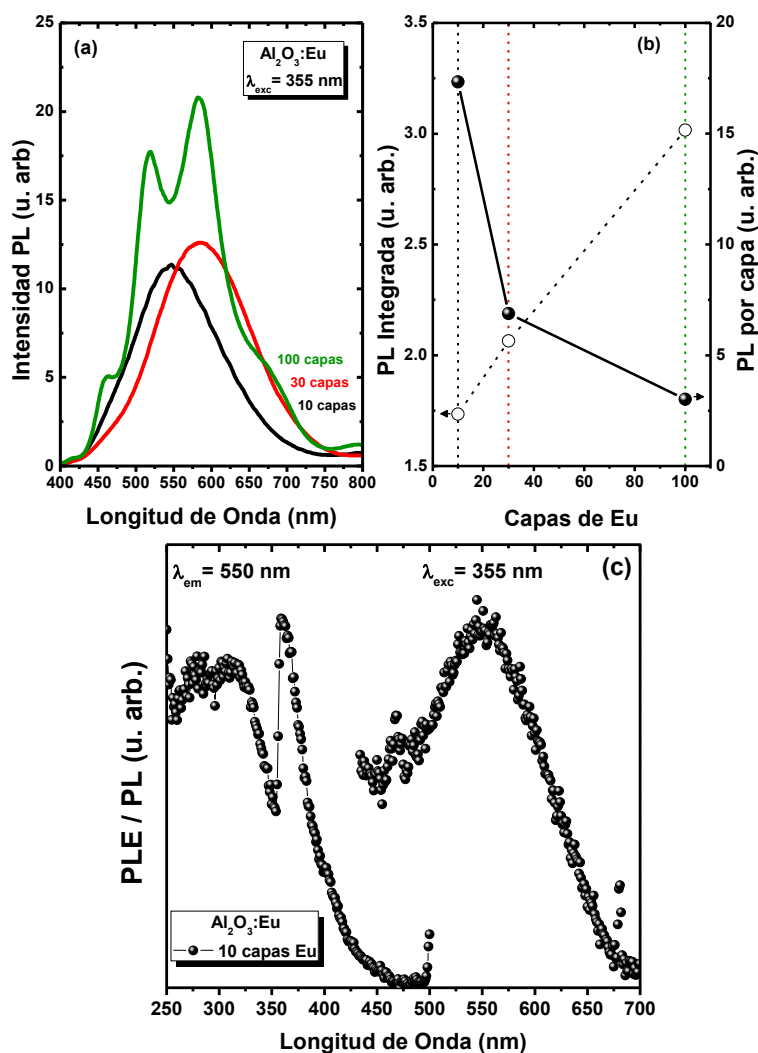
**Figura 3.37.** Perfiles de composición, representados en función de la composición atómica o la intensidad arbitraria de la señal del detector para cada elemento.

### Eficiencia cuántica de emisión

Con el fin de estudiar la eficiencia de emisión de las láminas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu que emitieron luz blanca, se diseñaron 3 láminas específicas, con espesores distintos pero preservando las estructuras internas de capas de 15 nm de matriz de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y entre éstas 40 pulsos de Eu. Las láminas se diseñaron para que estuviesen compuestas de 10, 30 y 100 intercapas de Eu, con espesores finales de láminas de  $\approx 150$ , 450 y 1500 nm, respectivamente. Esencialmente se buscaba obtener mayor luminiscencia al incrementar el volumen de lámina preservando la estructuración de ésta con la mayor luminiscencia de luz blanca.

La figura 3.38(a) muestra el espectro de fotoluminiscencia de las láminas bajo excitación láser  $\lambda_{exc} = 355$  nm. Las emisiones que se observan son de tipo de banda ancha de luz blanca. En los espectros, son evidentes unos picos o bandas periódicas que se deben a las interferencias causadas por reflexiones internas del haz de excitación, a medida que las láminas son cada vez más gruesas, además estos efectos son más evidentes para fuentes de luz monocromáticas (láseres). Se puede observar que a medida que el espesor final de las láminas incrementa, así lo hace la intensidad de PL, aunque no se aprecia un comportamiento lineal de aumento tal y como se explica a continuación.

En la figura 3.38(b) se muestran dos resultados del análisis de la PL: en el eje vertical izquierdo se integró toda la señal de PL y se representó el área matemática obtenida, este resultado indica cuantitativamente que por una parte la emisión PL aumenta con la cantidad de capas pero otra que este incremento en la emisión no es lineal; por ello, en el eje vertical derecho se hizo el cociente de la PL integrada y la cantidad de capas de Eu en cada lámina, la disminución de esta razón indicaría que la eficiencia de emisión por capa de dopado decrece a medida que la lámina es más gruesa, y para la lámina de 10 capas existe un factor de 2.5 y 5.8 con respecto a las de 30 y 100 capas, respectivamente.



**Figura 3.38.** (a) Espectros de PL excitados con láser a  $\lambda_{exc} = 355$  nm. (b) PL Integrada y PL por capa de Eu. (c) Espectros de PLE y PL obtenidos mediante fluorimetría de las láminas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu con 10 capas

Para comprender estas disminuciones se llevaron a cabo estudios de absorción mediante espectrofotometría UV-Vis-NIR, teniendo en consideración las componentes de transmisión-reflexión y el principio de conservación de la misma forma que en la sección anterior, se puede determinar la componente de la absorción de las láminas, figura 3.39.

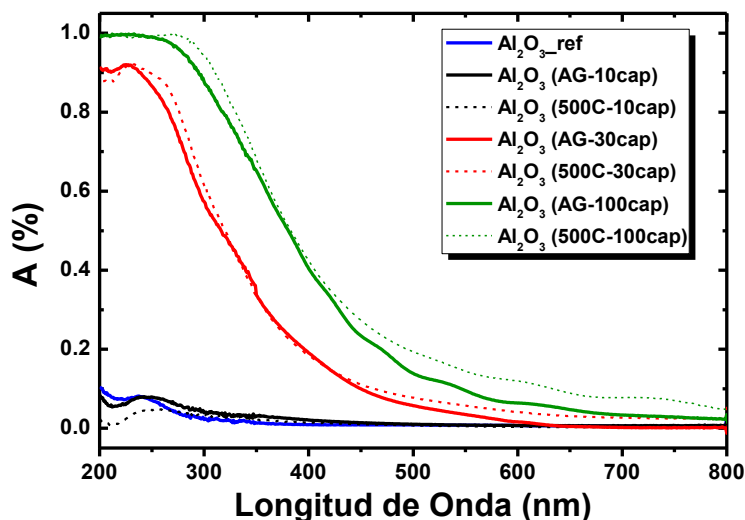


Figura 3.39. Absorción resultante de  $A = 1 - (T + R)$ .

Las láminas de referencia de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sin dopar y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu con 10 capas, presentan una buena transparencia en todo el rango analizado, mientras que las láminas con 30 y 100 capas presentaron una considerable absorción por debajo de 400 nm, lo cual es de extrema importancia considerando que la longitud de excitación está en  $\lambda_{exc} = 355$  nm; y en consecuencia, a medida que el espesor y la cantidad de capas aumentan en la lámina, así lo hace su absorción en el UV y decrece la eficiencia de emisión de cada capa.

Para complementar el estudio de este comportamiento, se llevaron a cabo caracterizaciones por elipsometría, utilizando los ajustes a las medidas directas de la transmisión de las láminas depositadas en *fused silica*, figura 3.40; y las simulaciones en WVASE utilizando un modelo matemático de Cody-Lorentz para ajustar el índice de refracción complejo de la lámina. Asimismo, se puede estimar un espesor para cada lámina analizada, ya que éste es uno de los parámetros primordiales para los ajustes, obteniendo valores de 160, 400 y 1137 nm, para las láminas de 10, 30 y 100 capas, respectivamente.

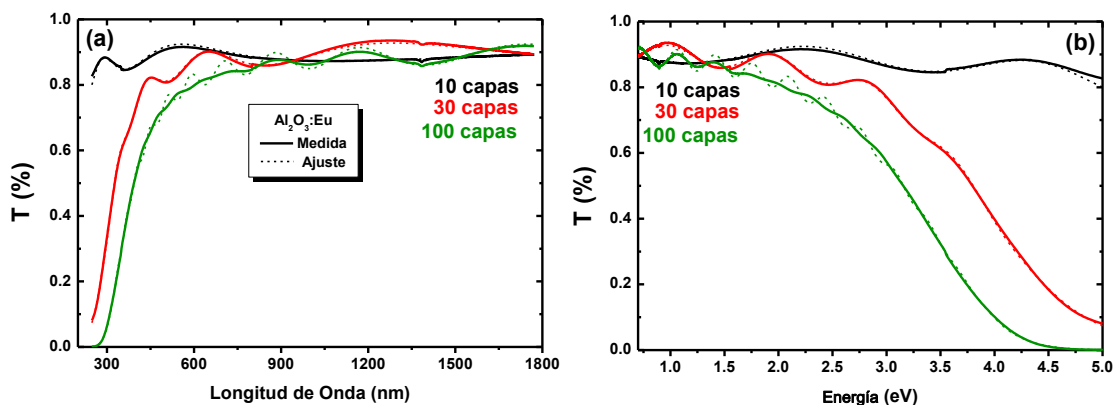


Figura 3.40. Transmisiones medidas con espectrofotómetro (líneas continuas) y las simuladas en WVASE (líneas discontinuas), en función de la longitud de onda en (a) nanómetros y (b) energía, eV.

Como se puede ver en la figura 3.40(a) la transmisión de todas las láminas en el infrarrojo cercano es muy buena. Los ajustes obtenidos por WVASE para las láminas con 10 y 30 fueron muy buenos, las oscilaciones de los máximos y mínimos debidos a las interferencias se ajustan muy bien para todo el rango de longitudes de onda. Sin embargo para la lámina de 100 capas los máximos y mínimos de las oscilaciones se ajustan bien en el infrarrojo hasta  $\approx 1000$  nm, pero en el visible y UV no fue posible optimizar totalmente el ajuste de las interferencias, en particular su intensidad. Para la elipsometría los ajustes se vuelven cada vez más complejos a medida que los espesores analizados son mayores, debido a inhomogeneidades en la distribución de espesores de las láminas depositadas por PLD. En cualquier caso, en la zona de mayor interés para este estudio, la de mayor absorción, se puede ver que si se representan estos valores en función de la energía del fotón, figura 3.40(b), los ajustes para todas las láminas son bastante buenos para valores en el UV  $\geq 3$  eV ( $\leq 413$  nm en longitud de onda).

De los ajustes con el modelo de Cody-Lorentz se ha obtenido el índice complejo de refracción:  $\mathbf{N} = \mathbf{n} + i\mathbf{k}$ , siendo  $\mathbf{n}$  el índice de refracción y  $\mathbf{k}$  el coeficiente de extinción, y se han representado en la figura 3.41. En el rango visible  $\approx 550$  nm los valores del índice de refracción ( $\mathbf{n}$ ) estuvieron entre 1.68-1.69 y del coeficiente de extinción ( $\mathbf{k}$ ) entre 0.002-0.006, pero en el rango UV  $\approx 355$  nm el  $\mathbf{n}$  tuvo variaciones mínimas de 1.71-1.75, mientras que el  $\mathbf{k}$  varió en 0.003-0.027. Se puede observar que  $\mathbf{k}$  varió en un factor próximo a 10, cuando comparamos las láminas de 10 a 100 capas. Mientras que las láminas de 10 capas muestran valores típicos de  $\mathbf{n}$  y  $\mathbf{k}$  para Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> producidos por PLD,<sup>8-14</sup> tal y como vimos en secciones anteriores, pero las láminas de 100 capas muestran valores mucho mayores. El aumento en  $\mathbf{k}$  explicaría que el material presenta una mayor absorción a medida que el espesor (o la cantidad de capas) se incrementa, esto se puede asociar a la presencia de agregados de Eu, debido a una densificación de la matriz (lo que explicaría a su vez el aumento no lineal del espesor de las láminas) y/o también debido a un aumento de la densidad de defectos en la matriz.

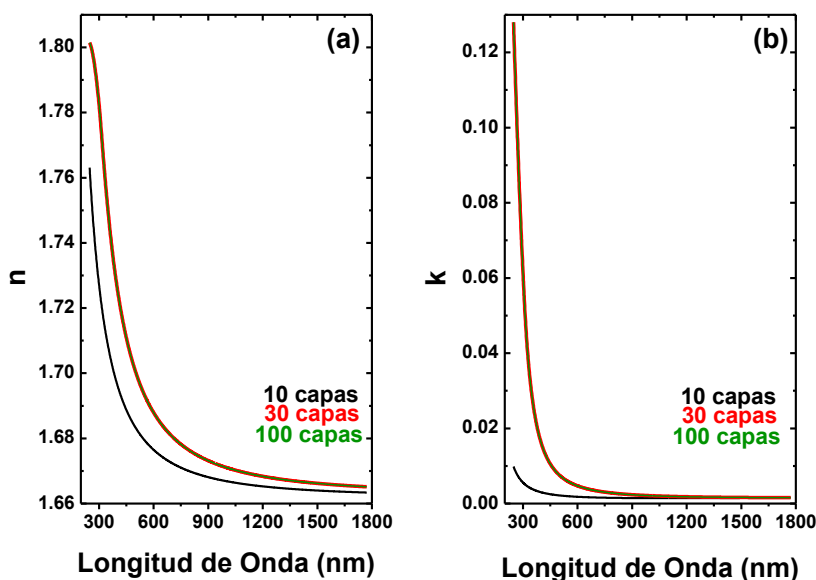
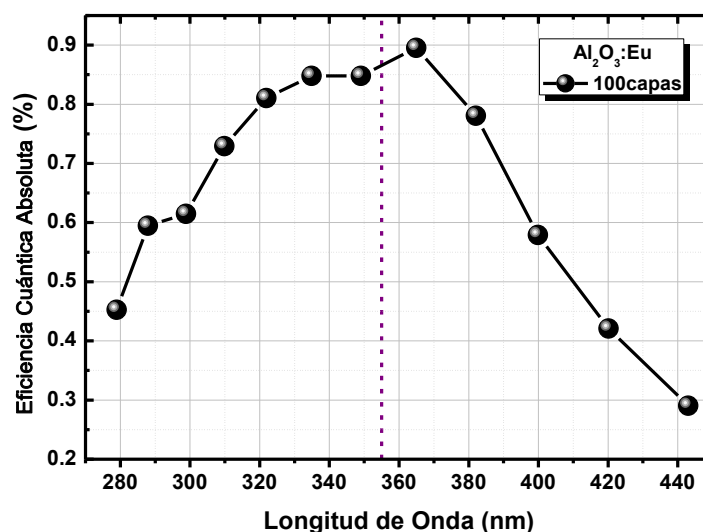


Figura 3.41. (a) Índice de refracción,  $\mathbf{n}$ . (b) Coeficiente de extinción,  $\mathbf{k}$ .

Mediante una colaboración con el grupo del Dr. Tom Gregorkiewicz y la estudiante de doctorado Elinore De Jong, del Instituto Van der Waals-Zeeman de la Universidad de Ámsterdam, se llevó a cabo un estudio del rendimiento óptico de estas láminas y específicamente sobre la eficiencia cuántica absoluta de emisión. Debido a la baja sensibilidad de detección en los sistemas, se procedió a analizar la lámina con la mayor PL, la lámina de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu con 100 capas. La figura 3.42 presenta los resultados de la eficiencia cuántica absoluta de la lámina distintas longitudes de onda, y se puede observar que entre 350-370 nm se encuentra el máximo de eficiencia de emisión, a 355 nm corresponde a  $\approx 0.87\%$ . La posición de este máximo concuerda bien con el máximo de absorción de ión de Eu<sup>2+</sup> y por tanto que el bombeo óptico de excitación sea entorno a estas longitudes de onda. Tomando este resultado como muestra patrón o lámina de referencia, y considerando el factor 5.8 de diferencia entre eficiencias de luminiscencia por capa, podríamos aproximar una eficiencia cuántica de emisión de  $\approx 5.05\%$  para la lámina con la mayor eficiencia de emisión por capa, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu con 10 capas.



**Figura 3.42.** Eficiencia cuántica absoluta (Abs. QY), de la lámina de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu (100 capas).

En términos de eficiencia cuántica de emisión se definen dos parámetros esenciales, la eficiencia cuántica interna (*internal quantum efficiency*, IQE) que es la razón de fotones generados por el número total de recombinaciones (tanto radiativas y no-radiativas); y la eficiencia cuántica externa (*external quantum efficiency*, EQE) que es el producto de la IQE por la eficiencia de extracción, es decir los fotones que salen del dispositivo LED. El comportamiento efectivo entonces queda determinado por el EQE, y por ejemplo los defectos internos del material luminiscente afectan a la IQE y la arquitectura o diseño del dispositivo LED afecta directamente a la eficiencia de extracción.<sup>15</sup>

Por poner en perspectiva nuestra estimación de eficiencia ( $\approx 5\%$ ), para 1994 el LED azul de Nakamura *et al.*<sup>16</sup> alcanzaba una EQE de 2.7 %, para 2001 los LEDs orgánicos (OLEDs) lograban eficiencias de hasta 9 %, <sup>17</sup> y ya para 2010 Mikami reportó eficiencias de hasta 50 %, <sup>18</sup> los emisores de luz de tipo RGB siguen un límite de EQE para emisores próximos al verde (que es el máximo de sensibilidad del ojo humano) entorno a  $\approx 25\%$ , <sup>15</sup> y recientemente se han visto reportes de fósforos basados en emisores de Eu<sup>2+</sup> con bandas muy estrechas entorno al rojo capaces de alcanzar hasta EQE de 52 %. <sup>19</sup>

### 3.2.2. Estructuras RGB

Como se mencionó en la introducción, una forma clásica de obtener la llamada luz blanca mediante tres fósforos, ha sido mediante la adecuada combinación de intensidades de tres luces primarias: rojo, verde y azul (*red, green, blue*, RGB). Una característica altamente deseada es la monocromaticidad de estas emisiones para su manipulación y/o filtrado. Para ello se identificaron tres tierras raras cuyas emisiones estuvieran dentro del rango visible y en las regiones RGB: Tm, Tb y Eu.

Para esta serie de experimentos, inicialmente se depositaron los sistemas de multicapas individuales para cada T.R., esquemas de la figura 3.343, se decidió fijar una separación entre capas de dopante, o lo que sería lo mismo un espesor de capas de alúmina de 2.5 nm, y el dopante se introdujo entre éstas con 40 pulsos de ablación sobre cada blanco de T.R., de tal forma que se disponen estos iones dispersos sobre la alúmina previamente depositada, y así sucesivamente 60 veces hasta obtener láminas con espesores cercanos a los 150 nm.

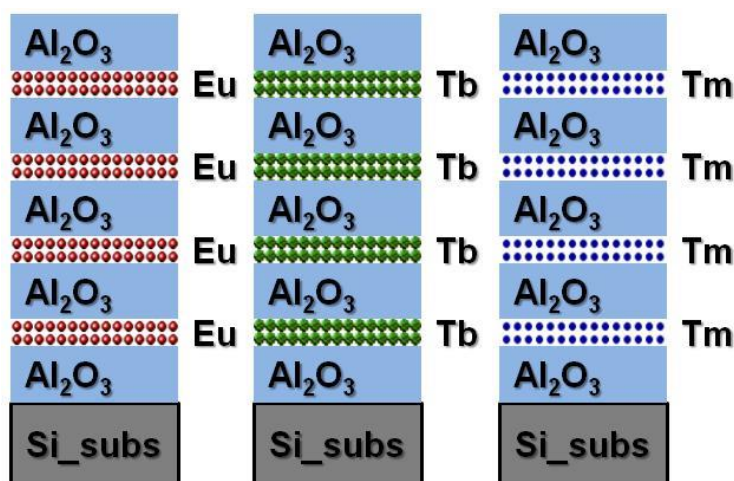


Figura 3.43. Esquemas de las multicapas con las distintas Tierras Raras (T.R.)

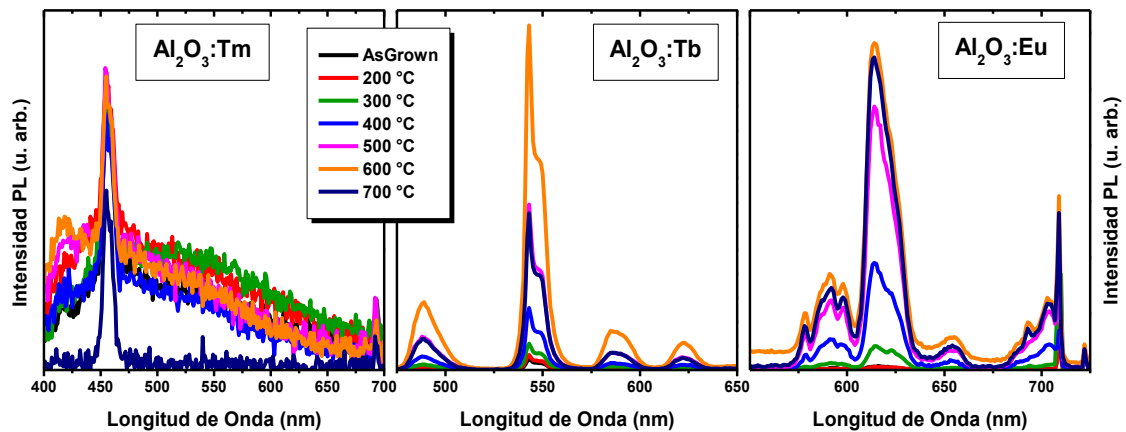
Estas láminas fueron analizadas mediante fotoluminiscencia (PL), bajo excitación  $\lambda_{\text{exc}} = 355 \text{ nm}$ . En la sección experimental se describieron los diagramas de niveles de energía de las principales transiciones de estas tierras raras de las emisiones observadas, resumiendo:

- Tulio ( $\text{Tm}^{3+}$ ): línea azul, la transición predominante en 455 nm corresponde a la transición  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$ .
- Terbio ( $\text{Tb}^{3+}$ ): línea verde, se observaron 4 emisiones en 489, 543 (más intensa), 588 y 622 nm correspondientes a las transiciones del nivel  $^5\text{D}_4 \rightarrow (^7\text{F}_6, ^7\text{F}_5, ^7\text{F}_4, ^7\text{F}_3)$  respectivamente.
- Europio ( $\text{Eu}^{3+}$ ): línea roja, se observaron 5 emisiones en 578, 591, 614 (más intensa), 655 y 703 nm, correspondientes a las transiciones del nivel  $^5\text{D}_0 \rightarrow (^7\text{F}_0, ^7\text{F}_1, ^7\text{F}_2, ^7\text{F}_3, ^7\text{F}_4)$  respectivamente.

En la figura 3.44 se presentan las emisiones de PL individuales de cada una de las T.R. en el sistema de multicapas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , desde la lámina inicial *AsGrown* y a diferentes tratamientos térmicos desde 200 hasta 700 °C. Como puede observarse todas las láminas incrementaron su emisión de PL con los recocidos, y los máximos estuvieron dentro de los tratamientos a 500 y

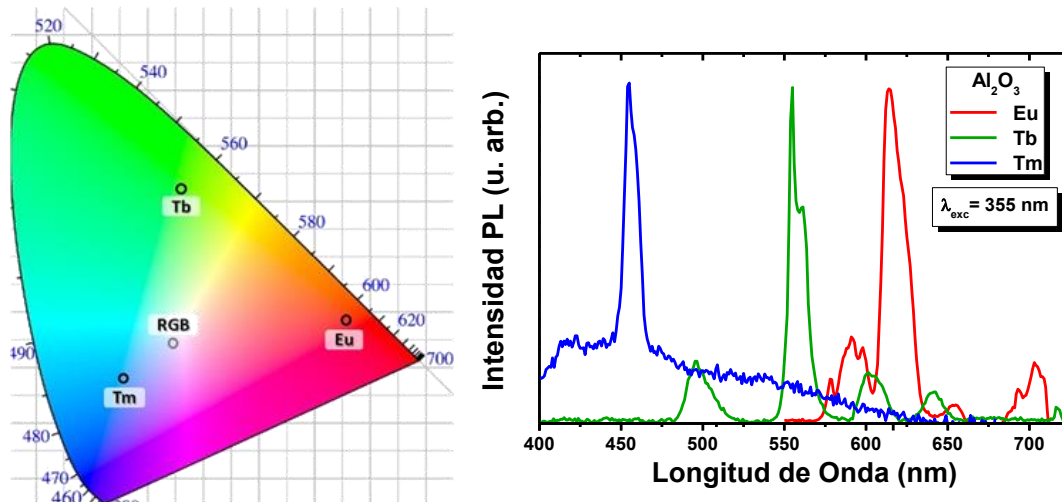


700 °C. Cabe mencionar que la intensidad neta entre ellas es muy distinta  $Tb > Eu > Tm$ , este es un factor muy importante a considerar para la continuación del estudio de estas estructuras.



**Figura 3.44.** Emisión PL para las láminas de  $Al_2O_3$  dopadas independientemente con Tm, Tb o Eu.

Analizando el espectro con máxima intensidad para cada caso, se obtienen las coordenadas cromáticas de la figura 3.45, éstas se encuentran distribuidas en cada extremo de las regiones RGB. Teniendo en cuenta que las intensidades de las emisiones son distintas, se normalizaron estos espectros con el fin de poder integrar la coordenada cromática de las tres contribuciones.



**Figura 3.45.** Coordenadas cromáticas para las láminas  $Al_2O_3:(Tm, Tb \text{ y } Eu)$  y la integración RGB de los tres espectros.

Teniendo en consideración esta diferencia entre emisiones, se diseñaron sistemas de multicapas alternando entre las tres tierras raras y la matriz, como se muestra en el esquema de la figura 3.46. Se definió a la cantidad de pulsos de ablación sobre cada T.R. como parámetro experimental a variar, dejando al Tm siempre en superioridad dada la diferencia en emisiones y disminuyendo gradualmente la cantidad de pulsos sobre Tb y Eu.



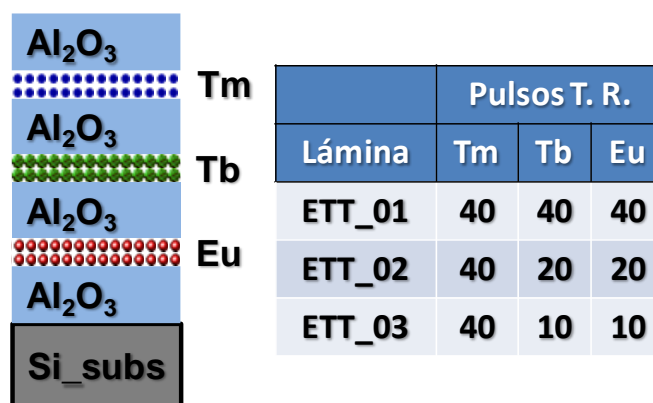


Figura 3.46. Esquema del sistema de multicapa ETT y los pulsos por T.R. en cada lámina.

Al igual que en las láminas con las T.R. individuales, se llevaron a cabo tratamientos térmicos de 300 a 700 °C para reducir defectos y activar la luminiscencia de los iones dopantes. Posterior a cada temperatura se llevaron a cabo medidas de PL con  $\lambda_{exc} = 355$  nm, los resultados se presentan en la figura 3.47. Para la lámina ETT\_01 que constó de 40 pulsos sobre cada T.R., se pudo detectar luminiscencia en la lámina *AsGrown* y 300 °C con una emisión predominante en 543 nm proveniente del Tb y en menor proporción los picos de Tb y Eu, pasada esta temperatura a 500, 600 y 700 °C la emisión predominante fue la del Eu en 614 nm. En la lámina ETT\_02 que contiene 40 pulsos de Tm y 20 tanto para Tb como Eu, en *AsGrown*, 300 y 500 °C la emisión más intensa provino del Tb pero en 600 y 700 °C la intensidad de los tres dopantes fue muy similar. La lámina ETT\_03 mostró una gran diferencia en *AsGrown*, 300 y 500 °C, una emisión de tipo de banda ancha característica del Eu<sup>2+</sup>, considerando que esta lámina tiene sólo 10 pulsos de Eu y Tb y los mismos 40 de Tm, el entorno del Eu es muy similar al de las láminas con 10 y 20 capas de la sección anterior, lo cual se encontró altamente propicio para que la emisión del Eu con estado de oxidación 2+ fuera predominante; y a las mayores temperaturas de recocido 600 y 700 °C la emisión más intensa se registró en 455 nm, que proviene del Tm.

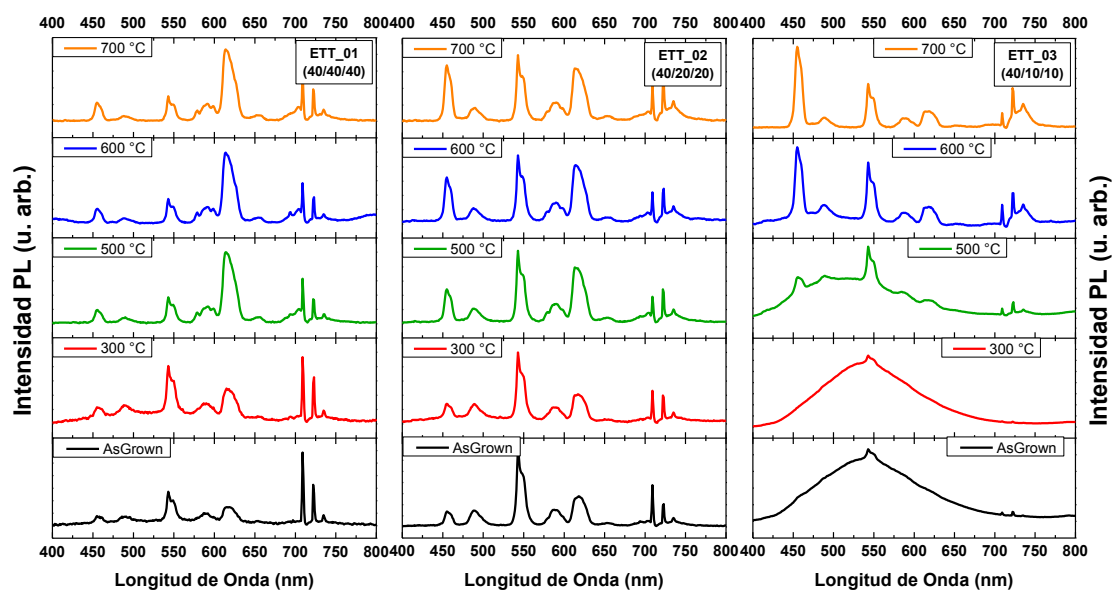


Figura 3.47. Fotoluminiscencia (PL) para las estructuras de multicapas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopadas con Tm, Tb y Eu.

Para poder evaluar la cromaticidad de estas emisiones conjuntas, se obtuvieron las coordenadas CIE para las láminas con distintas proporciones de pulsos y a sus diferentes temperatura de recocido, los resultados se resumen en la figura 3.48. Las tendencias descritas en los espectros de PL se vuelven más evidentes con esta representación cromática, la lámina ETT\_01 inicialmente tiende a desplazarse hacia colores cercanos al Tb y finalmente predomina la emisión roja del Eu; la lámina ETT\_02 inicia en tonalidades amarillas predominantes del Tb y finalmente las emisiones son muy similares haciendo que los resultados sean muy próximos al centro de emisión blanco; y la lámina ETT\_03 que se ve influenciada por la emisión del Eu<sup>2+</sup> a bajas temperaturas, termina desplazándose hacia el violeta debido a la emisión dominante del Tm.

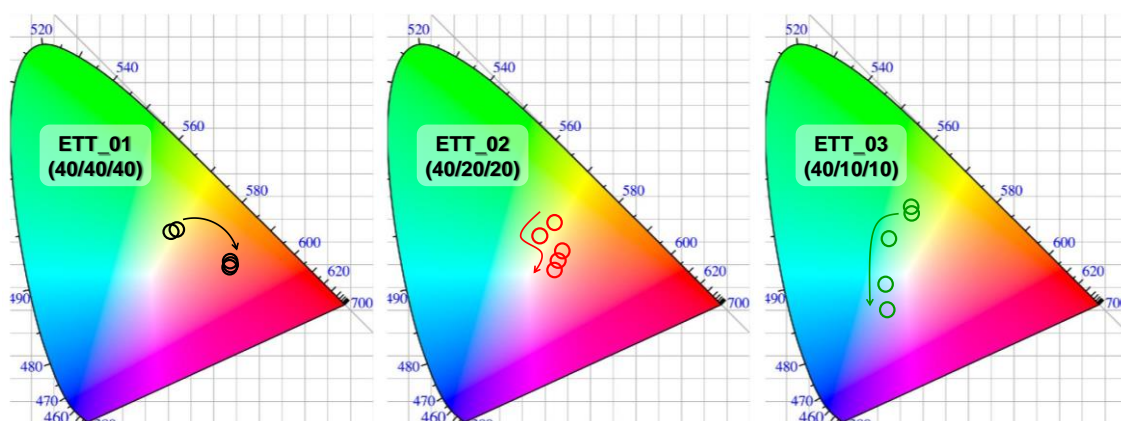


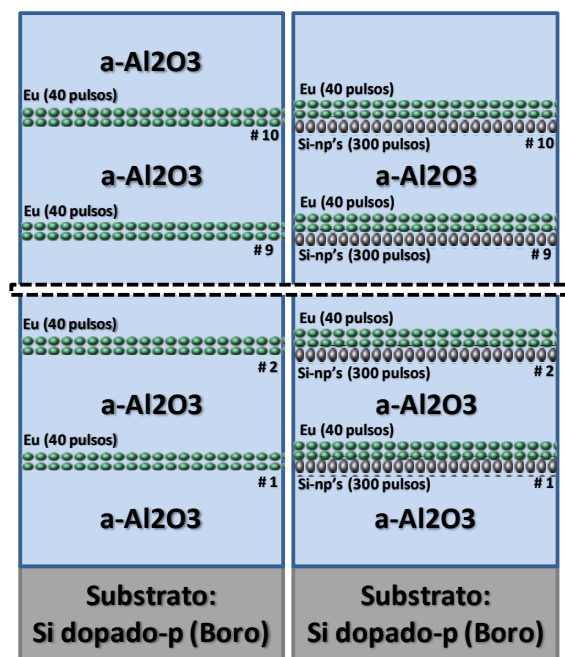
Figura 3.48. Coordenadas cromáticas CIE para las láminas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con distintos contenidos relativos de Tm, Tb y Eu.

### 3.2.3. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> co-dopados con (Si,Bi)

#### Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu co-dopado con Si

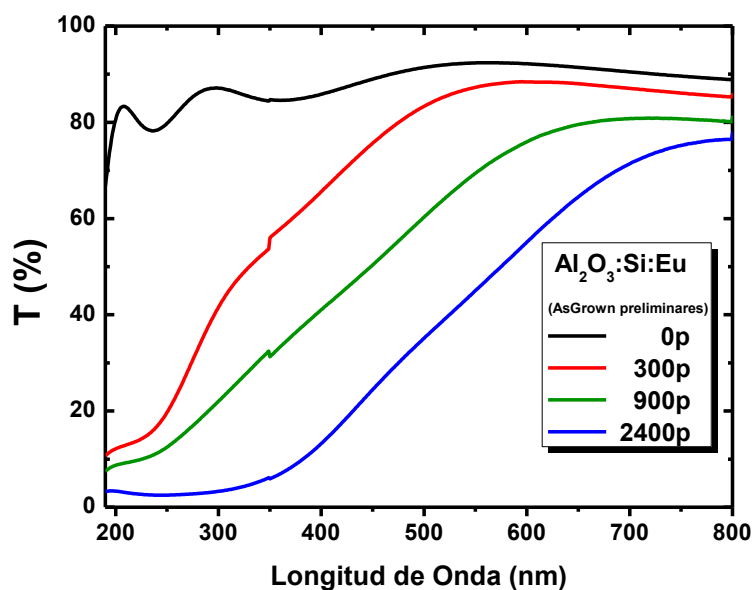
En el grupo de investigación GPL del IO-CSIC han estudiado extensamente las propiedades ópticas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con distintos dopantes y co-dopantes, desde combinaciones de T.R. buscando fenómenos de transferencia de energía entre iones, por ejemplo en láminas con co-dopadas de Yb y Tm buscando transferencias hacia el Er.<sup>20,21</sup> También materiales semiconductores organizados en clústeres nanométricos pueden actuar como amplificadores o incrementar la transferencia de energía hacia la T.R., por ejemplo Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopado con Er y co-dopado con nanopartículas (NPs) de Si amorfo, buscando incrementar la PL del Er.<sup>22</sup>

En este aspecto, se partió de uno de los resultados más prometedores para emisiones de T.R. en el visible: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopado con Eu, en particular la lámina con 10 capas de Eu que exhibió una intensa banda ancha abarcando el rango visible y se estudió el co-dopado con NPs de Si amorfo. Se diseñaron láminas delgadas compuestas de multicapas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Si:Eu, en donde el Si se encontrara en forma de nanopartículas (NPs), la figura 3.49 presenta el esquema generalizado de esta serie de depósitos. La forma como se obtuvieron las NPs fue dando suficientes pulsos de ablación sobre el sustrato de Si para permitir la nucleación y formación de las NPs. Las láminas se crecieron sobre dos tipos de sustratos para poder llevar a cabo las caracterizaciones apropiadas, sílice fundida (FS) para la transmisión y Si monocristalino (100) dopado tipo p (con Boro) para los estudios de fotoluminiscencia y catodoluminiscencia.



**Figura 3.49.** Esquemas de los depósitos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu co-dopados con nanopartículas de Si.

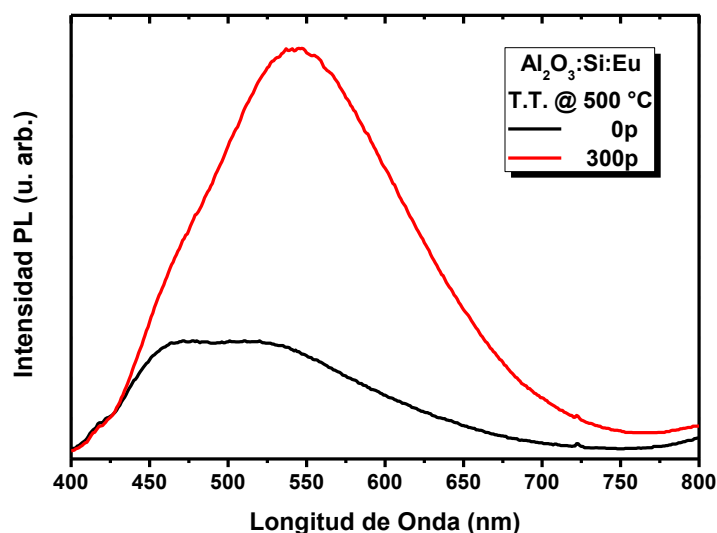
Se llevaron a cabo medidas de transmisión en el espectrofotómetro, en figura 3.50 se muestra la transmisión de estas láminas. Teniendo en cuenta que la absorción del Eu<sup>2+</sup> es fundamentalmente en el UV, se determinó que las multicapas co-dopadas con 300 pulsos de Si tendrían las mejores propiedades para poder interactuar con el haz de excitación en 355 nm, y ya que la emisión esperada entre 400 y 800 nm para mayores cantidades de pulsos la absorción en el rango visible es considerable y puede afectar a la luminiscencia del Eu<sup>2+</sup>. Se creció también una lámina de referencia sin ablación en el blanco de silicio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu), preservando los parámetros de depósito para tener coherencia durante los estudios y sus análisis.



**Figura 3.50.** Resultados de la transmitancia UV-Vis-NIR de láminas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu co-dopadas con Si. Láminas preliminares de referencia.

Al incorporar pequeñas cantidades de Si, desde las láminas con 0 a 300 pulsos de Si se puede observar un cambio drástico en la transmisión especialmente en la región UV (aproximadamente un 60%), gran parte de la visible (entre 10 y 20%) y para el NIR la variación fue menor al 5%; para 900 y 2400 pulsos la transmisión decreció fuertemente en el UV y hasta un 80 % en el visible, tanto que para la excitación a 355 nm así como cualquier posible luminiscencia en el visible se verían comprometidas por absorciones internas.

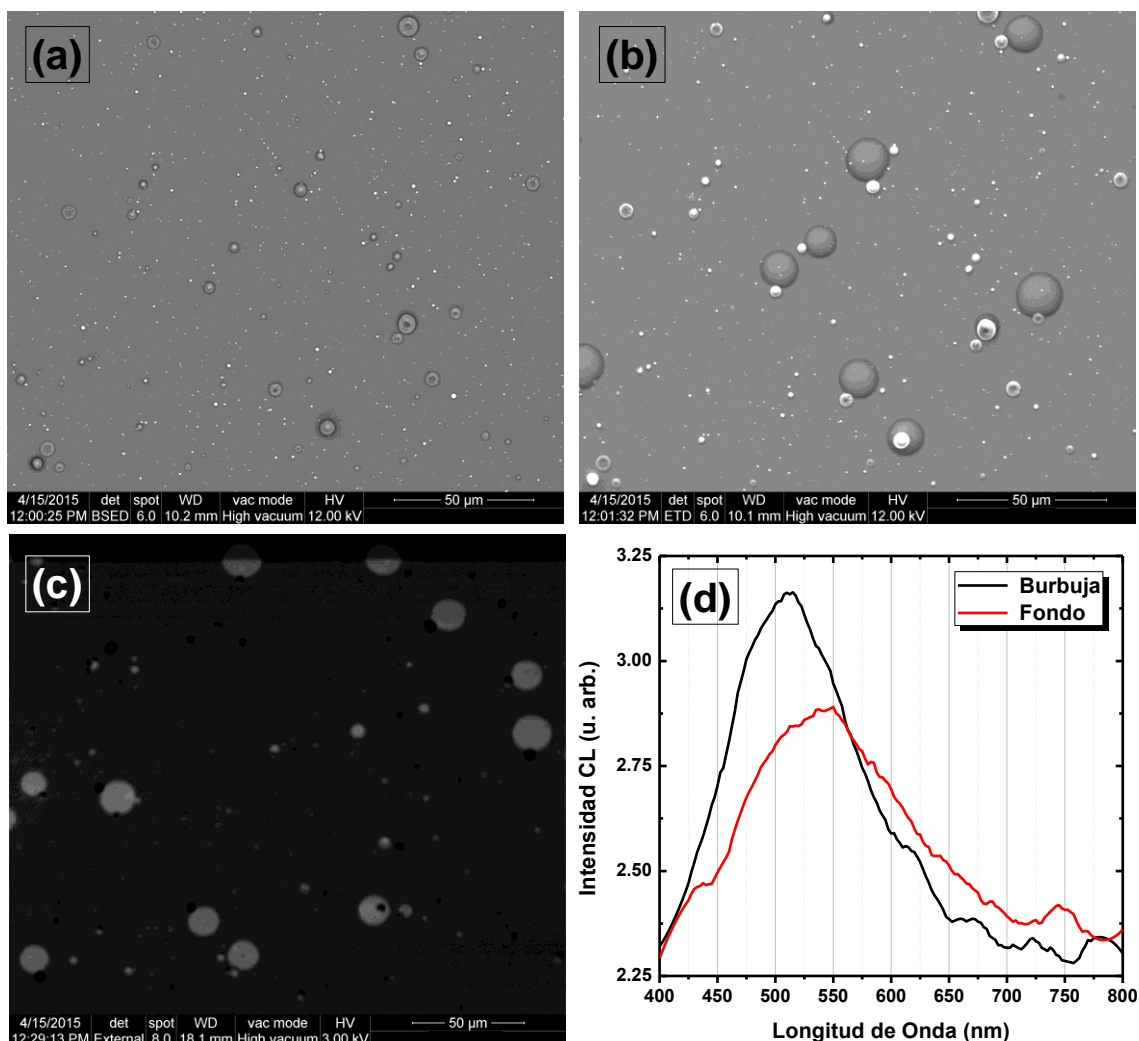
En la figura 3.51 se presentan los resultados de los estudios por fotoluminiscencia (PL), para las láminas de multicapas con 0 y 300 pulsos por capa, después del tratamiento térmico a 500 °C. La lámina sin co-dopado de NPs de Si presentó en su emisión un "hombro" alrededor de 480 nm que corresponde a una posible emisión de fondo del Si del sustrato, emisiones similares han sido observadas cuando las emisiones de las T.R. o los materiales luminiscentes son poco intensas,<sup>23, 24</sup> mientras que la del Eu se observó con un máximo  $\approx 515$  nm. En la lámina co-dopada con 300 pulsos, la emisión de Eu incrementó en un factor de 3 con respecto a la lámina con 0 pulsos, y la emisión de fondo quedó opacada por la del Eu que tuvo un máximo  $\approx 540$  nm. En conclusión estos resultados sugieren que puede haber transferencia de las NPs de Si a los iones de Eu, y que esta transferencia de energía unida a la alta sección eficaz de las NPs de Si contribuya a una mejora de la excitación efectiva de iones de  $\text{Eu}^{2+}$ , de forma similar que se logró demostrar para los iones de  $\text{Er}^{3+}$ .



**Figura 3.51.** Espectros de fotoluminiscencia de las láminas  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Si}:\text{Eu}$ .

Un estudio complementario del rendimiento óptico de estas láminas co-dopadas, se llevó a cabo mediante la catodoluminiscencia (CL), realizada en un microscopio de barrido de electrones (SEM). La figura 3.52 corresponde a la micrografía de la lámina co-dopada con 300 pulsos de Si recocida a 500 °C, vistos mediante: (a) detector de electrones retrodispersados (BSED), con el cual se tiene resolución interior de la lámina y se pudieron observar las macropartículas que usualmente provienen de salpicaduras de material no fundido o vaporizado durante el proceso de ablación; (b) detector de electrones secundarios, que tiene mayor sensibilidad superficial y carga estática acumulada, se pueden observar nuevamente las macropartículas con un mayor "brillo" debido a la acumulación de carga de los electrones con que se bombardean las láminas y burbujas similares previamente observadas por microscopía óptica en las láminas de  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  después de los tratamientos térmicos; y (c) imagen de

luminiscencia, en donde lo negro es ausencia de emisión y lo blanco es emisión en una específica longitud de onda, en este caso se fijó 550 nm para corroborar algún tipo de emisión.



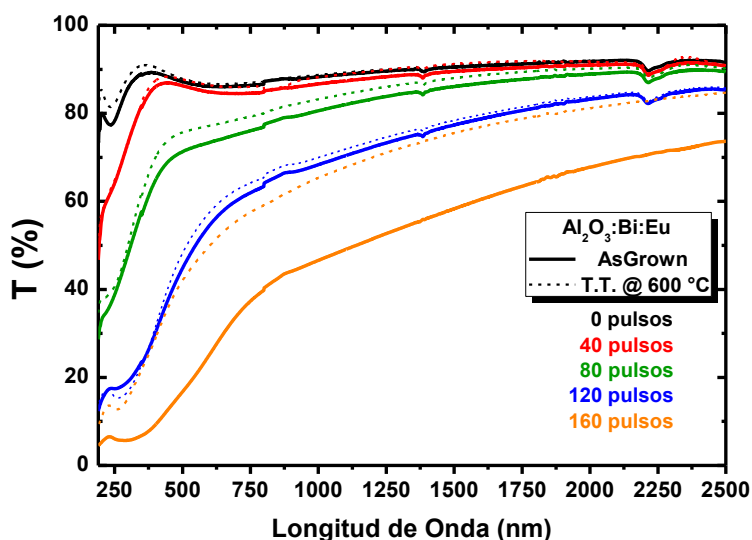
**Figura 3.52** Micrografías de la lámina Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Si:Eu con 300 pulsos de Si recocida a 500 °C mediante (a) electrones retrodispersados, (b) electrones secundarios, (c) imagen de luminiscencia y (d) espectro colectado por el fotomultiplicador.

La figura 3.52 (d) muestra los espectros colectados por el fotomultiplicador (PMT) de la región interior de una de las burbujas y una región que no contuvo burbujas ni macropartículas, identificado como el "fondo" de la lámina. La luminiscencia de la burbuja presentó una emisión centrada ≈515 nm, ya que en estas regiones la lámina y el sustrato se encuentran separados, posiblemente se esté presentando una combinación de las emisiones de fondo del sustrato (≈480 nm) y del Eu<sup>2+</sup>. La emisión proveniente de la lámina estuvo centrada ≈550 nm, que corresponde en buena medida a lo observado mediante la fotoluminiscencia, como emisión de Eu<sup>2+</sup>.

**Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu co-dopado con Bi**

En base a los resultados anteriores, y a la previa experiencia del grupo GPL del IO-CSIC con dopados y co-dopados con Bi,<sup>25,26,27</sup> se propuso llevar a cabo co-dopados del sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu con NPs de bismuto, enfocando el estudio en las propiedades y rendimiento óptico de luminiscencia. Co-dopados similares han sido investigados para incrementar la emisión del Eu.<sup>28,29</sup>

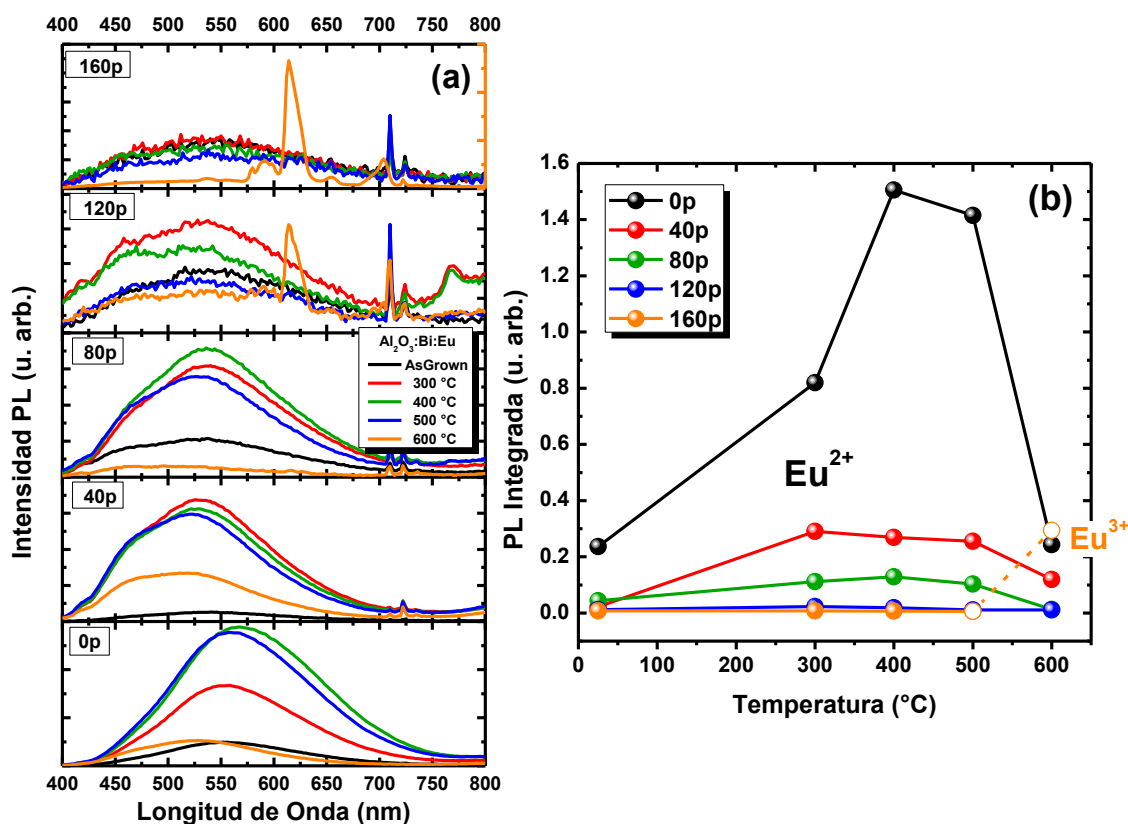
De la misma forma que con el Si, el parámetro de control para la incorporación del Bi fue mediante el número de pulsos entre la ablación de la matriz ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y el material luminiscente (Eu). En la figura 3.53 se muestra la transmitancia (T) de las láminas depositadas con 0, 40, 80, 120 y 160 pulsos de Bi, y se comparan el estado *AsGrown* y después del tratamiento térmico a 600 °C. Primeramente vemos que a medida que se incorpora más Bi la absorción incrementa significativamente en todo el rango espectral analizado, en particular hacia el UV-Vis, la lámina con 160 pulsos inclusive en el NIR produce un decremento en la transmitancia del  $\approx$  30-60 %. Después de los tratamientos térmicos, la T para las láminas desde 0 hasta 120 pulsos de Bi se mantuvo casi constante, con mínimos incrementos que esencialmente no alteran sus propiedades de transmisión; sin embargo, la lámina con 160 pulsos de *AsGrown* al tratamiento térmico de 600 °C presentó un incremento significativo en la transmisión, desde un factor 0.4 en el NIR hasta un factor 2 en el UV-Vis. Esto podría indicar una sobre oxidación de las NPs de Bi, ya que se sabe que su punto de fusión es bajo,  $\approx$ 270 °C, pero en sistemas de multicapas o encapsulado con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puede variar hasta  $\approx$ 400 °C.<sup>26</sup>



**Figura 3.53.** Resultados de la transmitancia UV-Vis-NIR de láminas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu co-dopadas con Bi

Para estudiar el efecto del co-dopado en la luminiscencia, se llevaron a cabo medidas de PL bajo excitación a  $\lambda_{\text{exc}} = 355$  nm, ya que como se demostró anteriormente es uno de los bombeos óptimos para los iones activos de Eu. La figura 3.54(a) se presentan los espectros de PL de las láminas con las distintas cantidades de co-dopado de Bi, a todas las temperaturas de recocido. Se puede ver que la mayoría exhiben una emisión de banda ancha característica del Eu<sup>2+</sup> y los máximos suelen localizarse entre los tratamientos térmicos entre 400-500 °C, figura 3.54(b), al igual que en el sistema sin dopado, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu. Sin embargo, la presencia del Bi tiende a reducir la emisión, lo cual supondría que no se logra una transferencia apropiada de energía

y la emisión del Eu disminuye. No obstante, la lámina con 160 pulsos a partir del tratamiento térmico de 500 °C exhiben una emisión de picos en torno al rojo, característica del Eu<sup>3+</sup>; y esta emisión tiende a incrementar con las más altas temperaturas de recocido. Esto hace suponer que el Bi actúa como un agente oxidante promoviendo la transición del Eu<sup>2+</sup> al Eu<sup>3+</sup>.



**Figura 3.54.** (a) Espectros de PL para las láminas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Bi:Eu con distintos contenidos de Bi a las diferentes temperaturas de recocido. (b) PL integrada en función de la temperatura del tratamiento térmico, se indican que las emisiones fueron de tipo Eu<sup>2+</sup> salvo las dos con 16 pulsos de Bi a las mayores temperaturas que corresponden a Eu<sup>3+</sup>.

## Referencias

- <sup>1</sup> R. Serna, C. N. Afonso, "In situ growth of optically active erbium doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films by pulsed laser deposition", *Appl. Phys. Lett.*, **69** (1996) 1541
- <sup>2</sup> J.M. Ballesteros, R. Serna, J. Solís, C.N. Afonso, A.K. Petford-Long, D.H. Osborne, R.F. Haglund Jr, "Pulsed laser deposition of Cu:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocrystal thin films with high third-order optical susceptibility", *Appl. Phys. Lett.*, **71** (1997) 2445.
- <sup>3</sup> Amelia Suárez García (2004) "Respuesta óptica de láminas delgadas nanoestructuradas por dopado con iones de tierras raras o nanocristales metálicos", Tesis de Doctorado, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, España.
- <sup>4</sup> Sara Núñez Sánchez (2010) "Nanoengineering Si NPs and Er<sup>3+</sup> distributions in co-doped a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films: Study of the energy transfer process towards the enhancement of the light emission at 1.5 μm", Tesis de Doctorado, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, España.
- <sup>5</sup> R. Serna, M. Jiménez de Castro, J.A. Chaos, C.N. Afonso, I. Vickridge, "The role of Er<sup>3+</sup>–Er<sup>3+</sup> separation on the luminescence of Er-doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films prepared by pulsed laser deposition", *Appl. Phys. Lett.*, **75** (1999) 4073.
- <sup>6</sup> Z. Xiao, R. Serna, F. Xu, C.N. Afonso, "Critical separation for efficient Tm<sup>3+</sup>–Tm<sup>3+</sup> energy transfer evidenced in nanostructured Tm<sup>3+</sup>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films", *Optics Letters*, **33**(6) (2008) 608.
- <sup>7</sup> Z. Xiao, R. Serna, C.N. Afonso, G. Cheng, I. Vickridge, "Improving the photoluminescence response of Er-Tm: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films by Yb codoping", *Journal of Luminescence*, **122–123** (2007) 32.



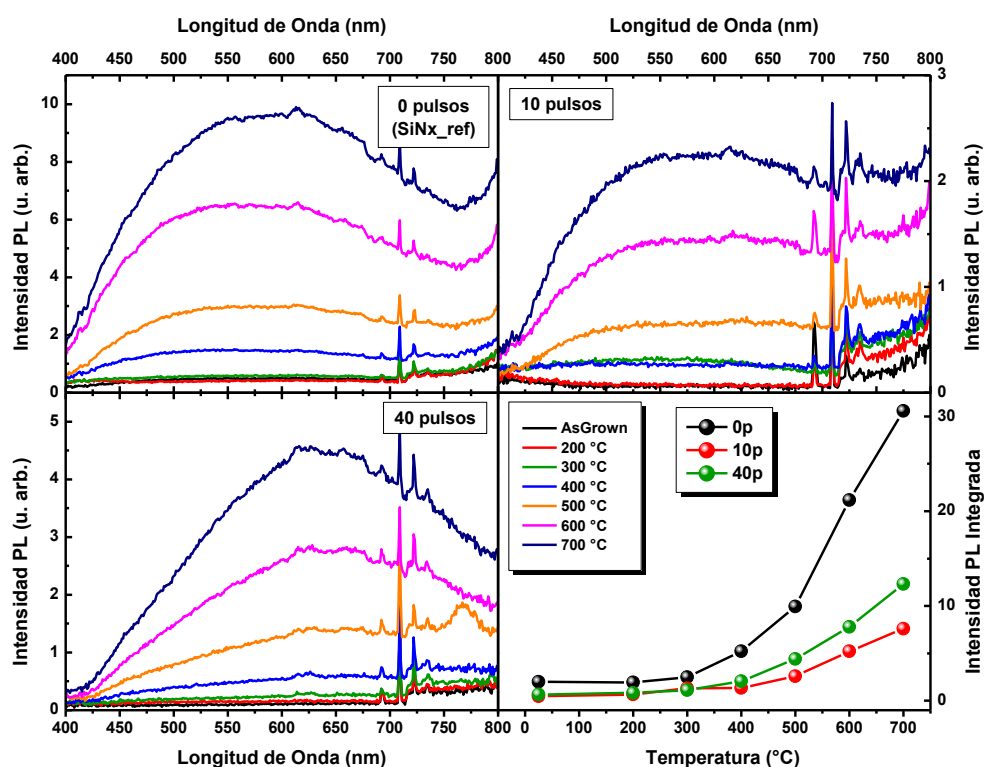
- <sup>8</sup> S. Núñez-Sánchez, R. Serna, J. García López, A.K. Petford-Long, M. Tanase, B. Kabius, "Tuning the Er<sup>3+</sup> sensitization by Si nanoparticles in nanostructured as-grown Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films", *Journal of Applied Physics*, **105** (2009) 013118.
- <sup>9</sup> J. Toudert, R. Serna, L. Lopez-Conesa, J.M. Rebled, F. Peiró, S. Estradé, L. Calvo Barrio, "Rare Earth-Ion/Nanosilicon Ultrathin Layer: A Versatile Nanohybrid Light-Emitting Building Block for Active Optical Metamaterials", *J. Phys. Chem. C*, **119**(21) (2015) 11800.
- <sup>10</sup> F. Mercier, C. Alliot, L. Bion, N. Thromat, P. Toulhoat, "XPS study of Eu(III) coordination compounds: Core levels binding energies in solid mixed-oxo-compounds Eu<sub>m</sub>X<sub>x</sub>O<sub>y</sub>", *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **150** (2006) 21.
- <sup>11</sup> J. Qi, T. Matsumoto, M. Tanaka, Y. Masumoto, "Europium silicate thin films on Si substrates fabricated by a radio frequency sputtering method", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **33** (2000) 2074.
- <sup>12</sup> D. Li, X. Zhang, L. Jin, D. Yang, "Structure and luminescence evolution of annealed Europium-doped silicon oxides films", *Optics Express*, **18**(26) (2010) 27191.
- <sup>13</sup> Y.C. Shin, E.H. Kim, S.J. Leem, T.G. Kim, "Optical Properties of Europium-Silicate Thin Films Fabricated on Different SiO<sub>x</sub> Intermediate Layer", *Journal of the Korean Physical Society*, **50**(6) (2007) 1764.
- <sup>14</sup> C.N. Afonso, J. Gonzalo, R. Serna, J. Solís, "Pulsed laser deposition for functional optical films", in: C. Phipps (Ed.), "Laser Ablation and its Applications", Springer, USA, 2007, pp. 315–338 (Chapter 13).
- <sup>15</sup> P. Pust, P.J. Schmidt, W. Schnick, "A revolution in lighting", *Nature Materials*, **14** (2015) 454.
- <sup>16</sup> S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, "Candela-class high-brightness InGa<sub>N</sub>/AlGa<sub>N</sub> double-heterostructure blue-light-emitting diodes", *Applied Physics Letters*, **64**(13) (1994) 1687.
- <sup>17</sup> B.W. D'Andrade, M.A. Baldo, C. Adachi, J. Brooks, M.E. Thompson, S.R. Forrest, "High-efficiency yellow double-doped organic light-emitting devices based on phosphor-sensitized fluorescence", *Appl. Phys. Lett.*, **79** (2001) 1045.
- <sup>18</sup> A. Mikami, "Optical design and analysis of high efficiency organic green light emitting devices with light extraction structure," *Asia Communications and Photonics Conference and Exhibition, Shanghai*, (2010) 347-348.
- <sup>19</sup> P. Pust, V. Weiler, C. Hecht, A. Tücks, A.S. Wochnik, A.K. Henß, D. Wiechert, C. Scheu, P.J. Schmidt, W. Schnick, "Narrow-band red-emitting Sr[LiAl<sub>3</sub>N<sub>4</sub>]:Eu<sup>2+</sup> as a next-generation LED-phosphor material", *Nature Materials*, **13** (2014) 891.
- <sup>20</sup> A. Suárez-García, R. Serna, M. Jiménez de Castro, C.N. Afonso, I. Vickridge, "Nanostructuring the Er–Yb distribution to improve the photoluminescence response of thin films", *Applied Physics Letters*, **84**(12) (2004) 2151.
- <sup>21</sup> Z.S. Xiao, R. Serna, C.N. Afonso, I. Vickridge, "Broadband infrared emission from Er–Tm:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films", *Applied Physics Letters*, **87**(11) (2005) 111103.
- <sup>22</sup> S. Núñez-Sánchez, P.M. Roque, R. Serna, A.K. Petford-Long, "Si nanoparticle–Er<sup>3+</sup> coupling through contact in as-deposited nanostructured films", *Applied Physics Letters*, **98** (2011) 151109.
- <sup>23</sup> B.M. Monroy, G. Santana, J. Aguilar-Hernández, A. Benami, J. Fandiño, A. Ponce, G. Contreras-Puente, A. Ortiz, J.C. Alonso, "Photoluminescence properties of SiN<sub>x</sub>/Si amorphous multilayer structures grown by plasma-enhanced chemical vapor deposition", *Journal of Luminescence*, **121** (2006) 349.
- <sup>24</sup> A. Benami, G. Santana, A. Ortiz, A. Ponce, D. Romeu, J. Aguilar-Hernández, G. Contreras-Puente, J. C. Alonso, "Strong white and blue photoluminescence from silicon nanocrystals in SiN<sub>x</sub> grown by remote PECVD using SiCl<sub>4</sub>/NH<sub>3</sub>", *Nanotechnology*, **18** (2007) 155704.
- <sup>25</sup> R. Serna, J.C.G. de Sande, J.M. Ballesteros, C.N. Afonso, "Spectroscopic ellipsometry of composite thin films with embedded Bi nanocrystals", *Journal of Applied Physics*, **84** (1998) 4509.
- <sup>26</sup> E. Haro-Poniatowski, R. Serna, M. Jimenez de Castro, A. Suarez-García, C.N. Afonso, I. Vickridge, "Size-dependent thermo-optical properties of embedded Bi nanostructures", *Nanotechnology*, **19** (2008) 485708.
- <sup>27</sup> J. Toudert, R. Serna, M. Jiménez de Castro, "Exploring the Optical Potential of Nano-Bismuth: Tunable Surface Plasmon Resonances in the Near Ultraviolet-to-Near Infrared Range", *J. Phys. Chem. C*, **116**(38) (2012) 20530.
- <sup>28</sup> D.Y. Medina-Velazquez, L.A. Hernández-Soto, Á.deJ. Morales-Ramírez, S. Carmona-Téllez, E. Garfias-García, C. Falcony, A. García Murillo, "White luminescence of bismuth and samarium codoped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phosphors", *Ceramics International*, **41** (2015) 8481.
- <sup>29</sup> I. Padilla-Rosales, R. Martínez-Martínez, G. Cabañas, C. Falcony, "The effect of Bi<sup>3+</sup> and Li<sup>+</sup> co-doping on the luminescence characteristics of Eu<sup>3+</sup>-doped aluminum oxide films", *Journal of Luminescence*, **165** (2015) 185.



### **3.3. $\text{Si}_3\text{N}_4\text{:Eu}$**

El nitruro de silicio (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiN<sub>x</sub>) ha ganado mucho interés en años recientes, debido a sus excelentes propiedades ópticas y eléctricas que lo señalan como un candidato adecuado para participar en la tecnología de LEDs integrados.<sup>1,2,3</sup> El nitruro de silicio presenta una buena transmisión en el rango Vis-NIR, un índice de refracción aproximado a 2.05 y un *bandgap* típicamente de 5 eV, y es compatible con la tecnología basada en silicio. Por todo ello ha sido ya utilizado como matriz para el dopado con tierras raras en aplicaciones como fotodetectores o emisores luminiscentes.<sup>4,5</sup>

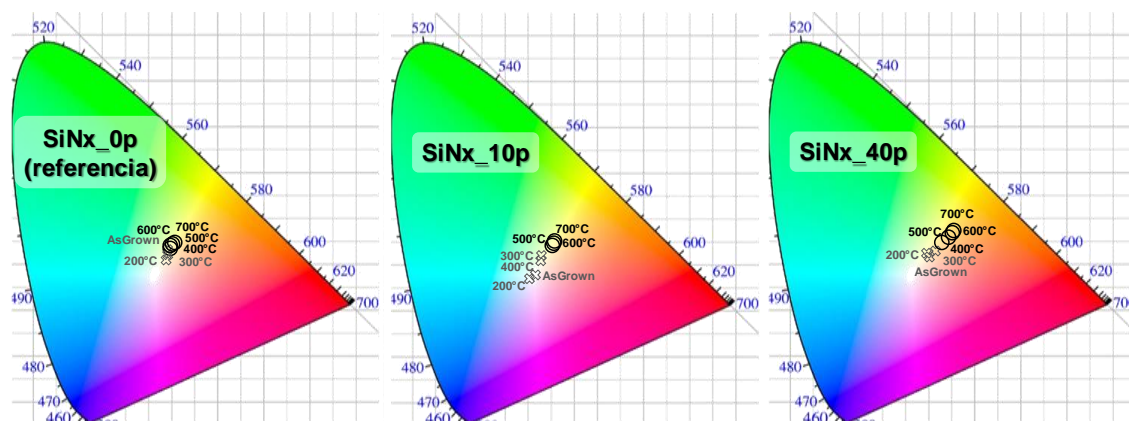
En esta línea, se diseñaron láminas delgadas compuestas por multicapas de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> amorfo (60 capas de 2.5 nm cada una) y Eu (10 y 40 pulsos por capa). La figura 3.55 presenta los resultados de los estudios de PL sobre las láminas de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>:Eu a los distintos tratamientos térmicos, *AsGrown* y desde 200 hasta 700 °C, excitadas a  $\lambda_{exc}=355$  nm. Se preparó además una lámina de referencia sin dopado Eu, que se depositó haciendo ablación únicamente sobre el blanco de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Esta lámina es la que fue utilizada para calibrar el espesor y determinar la velocidad de depósito. En la lámina de referencia *AsGrown*, 200 y 300 °C no se pudo detectar emisión alguna. Sin embargo, después de los recocidos de 400 y hasta 700 °C se observó una emisión con una banda muy ancha que abarca todo el espectro visible, centrada  $\approx 550$ -600 nm y con un FWHM  $\approx 280$  nm. Los picos estrechos que se observan en torno a 710 nm son debidos al láser de excitación (segundo armónico). Ya que esta lámina no fue dopada con Eu, la emisión tiene que estar relacionada con defectos o bien por un exceso de Si que ocurre al alterarse la composición del material del blanco al depositarse sobre el sustrato durante el proceso de ablación, aunado a que los crecimiento fueron llevados a cabo en vacío ( $1 \times 10^{-4}$  Pa) puede ocurrir un proceso de reducción Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>→SiN<sub>x</sub>.<sup>6,7,8</sup>



**Figura 3.55.** Espectros de emisión de fotoluminiscencia (PL) para las láminas de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>:Eu con 0, 10 y 40 pulsos de Eu por capa. La figura inferior derecha muestra la PL de las distintas láminas, en función de la temperatura de recocido.

Para las láminas con 10 pulsos de Eu entre capas, se detectaron emisiones anchas abarcando de igual manera el espectro visible centradas  $\approx 600$  nm y con un FWHM  $\approx 280$  nm, únicamente en a últimas temperaturas de recocido 500, 600 y 700 °C, y con una intensidad menor a la lámina de referencia por un factor 4 para todos los casos. Esto podría deberse a una situación de compromiso entre Eu-Si en la que el Eu no logra estabilizar su estado de oxidación y su presencia afecta a la reducción SiN<sub>x</sub>, conllevando así a la disminución de la emisión del SiN<sub>x</sub> y no siendo posible la optimización de la emisión del Eu<sup>2+</sup>. Finalmente para la lámina con 40 pulsos por capa, la emisión se pudo detectar a partir de los tratamientos a 400 y hasta 700 °C centrada  $\approx 645$  nm y con un FWHM de  $\approx 233$  nm. La forma del espectro es claramente distinta al de la lámina de referencia y a la dopada con 10 pulsos, que se observa una disminución de la emisión para longitudes de onda más cortas y el espectro es más estrecho. A pesar de que la emisión con respecto a la lámina de referencia se mantuvo por debajo por un factor 2 ó 3 en algunos casos, se registró un aumento en la intensidad de PL, de 10 a 40 pulsos. Esta tendencia puede deberse a que efectivamente parte de la emisión que se observa en las láminas dopas es debida a los iones de Eu<sup>2+</sup>, y por lo tanto un incremento de la concentración de iones ocasiona un aumento en la intensidad de emisión. Comparado estas emisiones con las reportadas por Li et al.<sup>5</sup> de la emisión de Eu<sup>2+</sup> en Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> cristalino, se puede ver que la emisión de nuestras láminas es mucho más ancha y que el máximo está desplazado hacia el rojo. Esto pudiera ser debido a dos factores, por un lado a la presencia de defectos en nuestra matriz amorfa, y por otro a un ensanchamiento inhomogéneo de la emisión de los iones de Eu<sup>2+</sup>.

Como estos materiales presentan emisiones en el rango visible, se puede evaluar su cromaticidad mediante las coordenadas CIE, figura 3.56. A pesar de que el software de análisis es capaz de procesar los espectros, no hace la distinción de la ausencia de emisión contra una emisión ancha que abarque todo el rango visible. Por ello se dejan indicadas con cruces y en texto gris a los espectros que no tuvieron emisión después de los primeros tratamientos térmicos, y en círculos y texto en negro a las emisiones distintas del fondo de detección del sistema de PL.



**Figura 3.56.** Coordenadas cromáticas CIE de las láminas Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>:Eu. En cruces y grises se identifica a la ausencia de emisión y, en círculos y texto negro a las emisiones distinguibles.

### 3.3.1. Multicapas nanoestructuradas de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

De los resultados anteriores parece deducirse que existe una deficiencia de oxígeno que permite la formación de Eu<sup>2+</sup> con una eficiencia de emisión adecuada, tal y como se ha visto en la matriz de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Para mejorar la emisión del Eu<sup>2+</sup> se propuso llevar a cabo el depósito mediante la combinación de dos blancos, uno oxidado y otro nitrurado, que podrían brindar las propiedades deseadas para optimizar la emisión de la tierra rara. Por ello que se diseñaron 5 sistemas de multicapas utilizando dos blancos para la matriz (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) y el dopante (Eu), alternando el orden de ablación y arreglo dentro de la lámina, figura 3.57. Para facilitar la interacción entre el dopante y los componentes de la matriz, y se cubrieran una gran variedad de posibilidades se optó por diseñar las capas dopadas activas de la siguiente manera:

- **EST\_01:** que el dopante Eu fuese depositado siempre sobre una capa de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y posteriormente recubierto por una capa de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, repitiendo el proceso 60 veces.
- **EST\_02:** que el dopante Eu fuese depositado siempre sobre una capa de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y posteriormente recubierto por una capa de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, repitiendo el proceso 60 veces.
- **EST\_03:** que el dopante Eu fuese depositado alternadamente sobre una capa de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y posteriormente recubierto y depositado sobre una de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, repitiendo el proceso 30 veces.
- **EST\_04:** que el dopante Eu fuese depositado dentro de dos capas de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y posteriormente crecer una de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, repitiendo el proceso 60 veces.
- **EST\_05:** que el dopante Eu fuese depositado dentro de dos capas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y posteriormente crecer una de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, repitiendo el proceso 60 veces.

Estos diseños están hechos de tal manera que la composición efectiva de las láminas activas (en verde en la representación esquemática de la figura 3.57) fuese 50% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 50% Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> para las láminas EST\_01, EST\_02 y EST\_03; y de 33% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 67% Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> para la lámina EST\_04; y de 67% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 33% Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> para la lámina EST\_05.

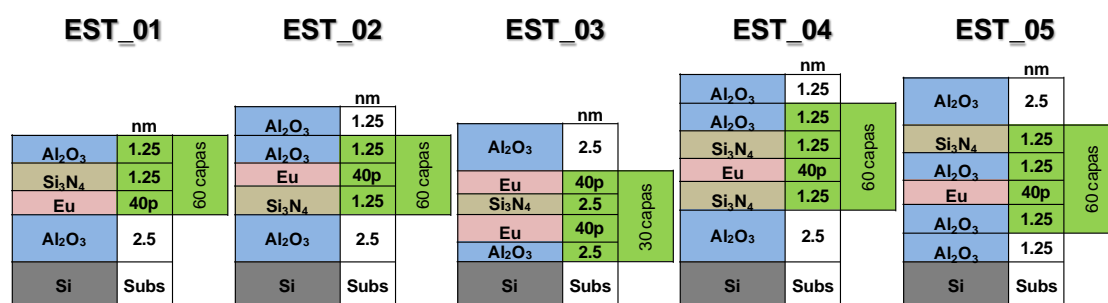
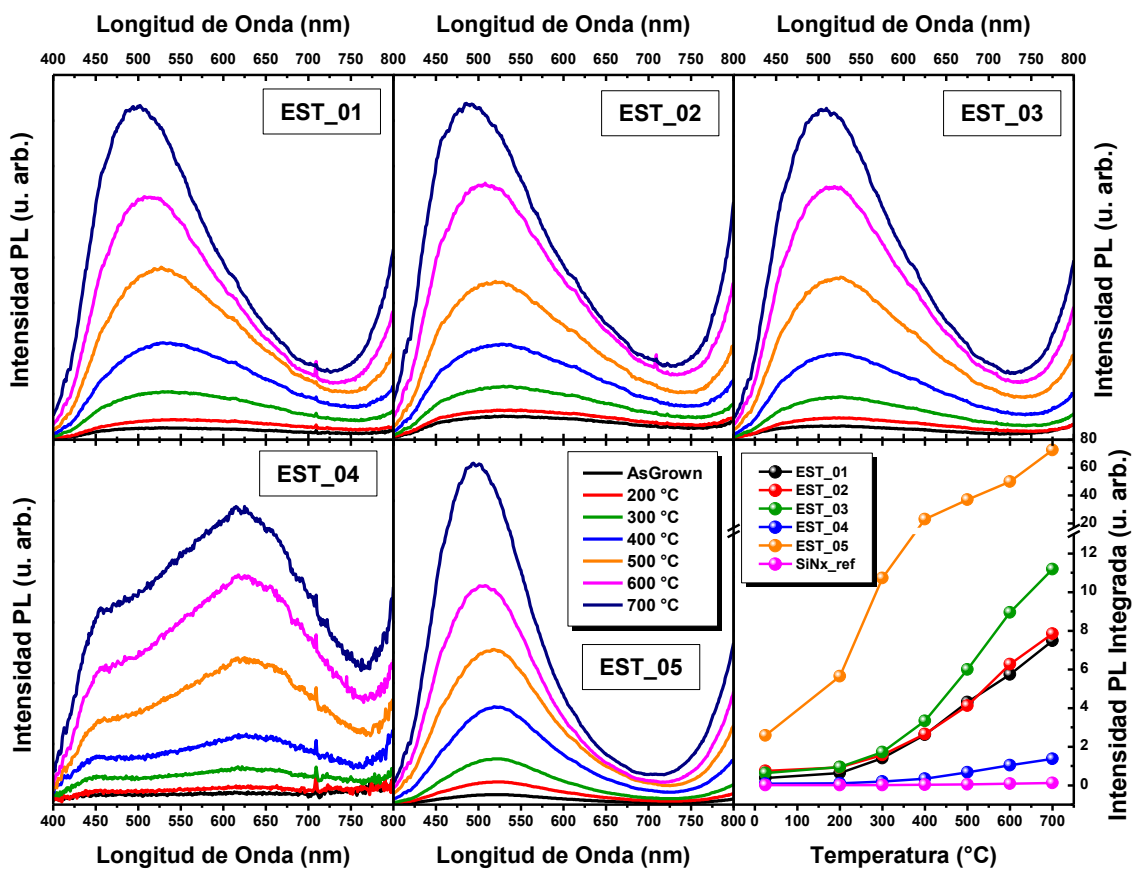


Figura 3.57. Esquemas de los diseños de crecimiento de las estructuras Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>:Eu.

En todos los casos se colocó una capa de soporte (*buffer*) y una capa final (*capping*) de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para minimizar posibles interacciones con el sustrato o con el medio ambiente. Estas láminas fueron sometidas a tratamientos térmicos para buscar la activación del Eu<sup>2+</sup> y minimizar defectos o vacancias de oxígeno que pudieran presentarse durante el crecimiento. En la figura 3.58 se presentan los resultados de la fotoluminiscencia (PL) de las estructuras Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>:Eu. Estas emisiones son de tipo de banda ancha abarcado en su gran mayoría toda la región visible.

La fotoluminiscencia de las láminas EST\_01, EST\_02 y EST\_03 fue muy similar en cuanto a la forma del espectro y su evolución con los tratamientos térmicos y así como su intensidad de emisión, como se puede comparar en figura 3.58. Se puede observar una emisión de banda ancha centrada en  $\approx 500$  nm y con una anchura de 170 nm. En estas láminas, los iones de Eu se encuentran en un entorno mixto de oxi-nitruro de Si y Al. La lámina EST\_04 presentó una emisión con una intensidad de PL muy baja y unos espectros con forma muy distinta a las anteriores láminas, se identificaron dos picos o bandas centradas aproximadamente en  $\approx 450$  nm, que podría estar asociada a defectos de la matriz que usualmente tienden a emitir en el UV cercano y afectan la emisión global de la lámina; y en  $\approx 625$  nm que se asemeja a la emisión previamente analizada de las láminas de  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{:Eu}$ , dado que esta estructura fue diseñada de tal manera que los iones de Eu están fundamentalmente incluidos en la matriz de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , y sólo hay la variación de tener una intercapa de 1.25 nm de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , que no está en contacto en modo alguno con los iones de Eu.



**Figura 3.58.** Espectros de fotoluminiscencia (PL) de las estructuras  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Si}_3\text{N}_4\text{:Eu}$ . La figura inferior derecha muestra la PL en función de la temperatura de recocido.

Finalmente la estructura EST\_05 tuvo una emisión de mayor intensidad que las anteriores, de tipo de banda ancha centrada en torno a  $\approx 500$  nm y una anchura promedio de 120 nm. Esta emisión es más estrecha que la que se observa para las láminas EST\_01, \_02 y \_03, y es similar a la obtenida para la lámina de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de 10 capas de la sección 3.2.1. Esto parece un resultado lógico ya que el  $\text{Eu}^{2+}$  en esta estructura, está incluido en un entorno de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . igual que las demás láminas de esta serie, la emisión incrementó con la temperatura de recocido dando indicaciones de una estabilización preferente al estado de oxidación  $2+$ , así como disminución

de posibles defectos en la matriz que puedan estar actuando como inhibidores de la misma. Comparando los experimentos de PL llevados a cabo bajo las mismas condiciones, potencia de láser y aperturas en el monocromador y PMT, el incremento en la emisión llegó a ser  $\approx 7$  veces mayor que las primeras tres estructuras que alternaban el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Si}_3\text{N}_4$  y, hasta  $\approx 55$  veces mayor que la estructura EST\_04 que asemejaba a una estructura de  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{:Eu}$ . En definitiva estos resultados evidencian que combinando los dos materiales, óxido y nitruro, podemos obtener una emisión de  $\text{Eu}^{2+}$  con contenidos de hasta un 50% de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Es interesante observar que el ancho de la emisión de las láminas 01, 02, 03 y 04 en las que el Eu esta en un entorno mixto de oxi-nitruros de Si y Al es mayor que el de la lámina en la que el Eu esta en un entorno de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , y además esta mas desplazado al rojo. Esto indica que con esta aproximación se puede obtener una clara sintonización de la emisión de los iones de  $\text{Eu}^{2+}$ . Esto lo veremos más en detalle en la representación cromática de las emisiones.

El rango cromático de emisión de esta última serie de láminas se ha determinado calculando las coordenadas CIE que se presentan en la figura 3.59. Como se puede ver para las láminas EST\_01, EST\_02 y EST\_03 las tendencias son bastante similares, empiezan por el amarillo, pasando por el verde y terminando por el cian muy cerca del centro (blanco). Las emisiones del lámina EST\_03 son las que menos evolución cromática sufren en función de la temperatura y están siempre muy cercanas a la emisión blanca. La lámina EST\_04 tuvo una emisión predominante hacia el amarillo y anaranjado. La estructura EST\_05 tuvo emisiones predominantes en el verde con una tendencia final hacia el cian, muy similar a lo que vimos para el caso de la lámina de 10 capas en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

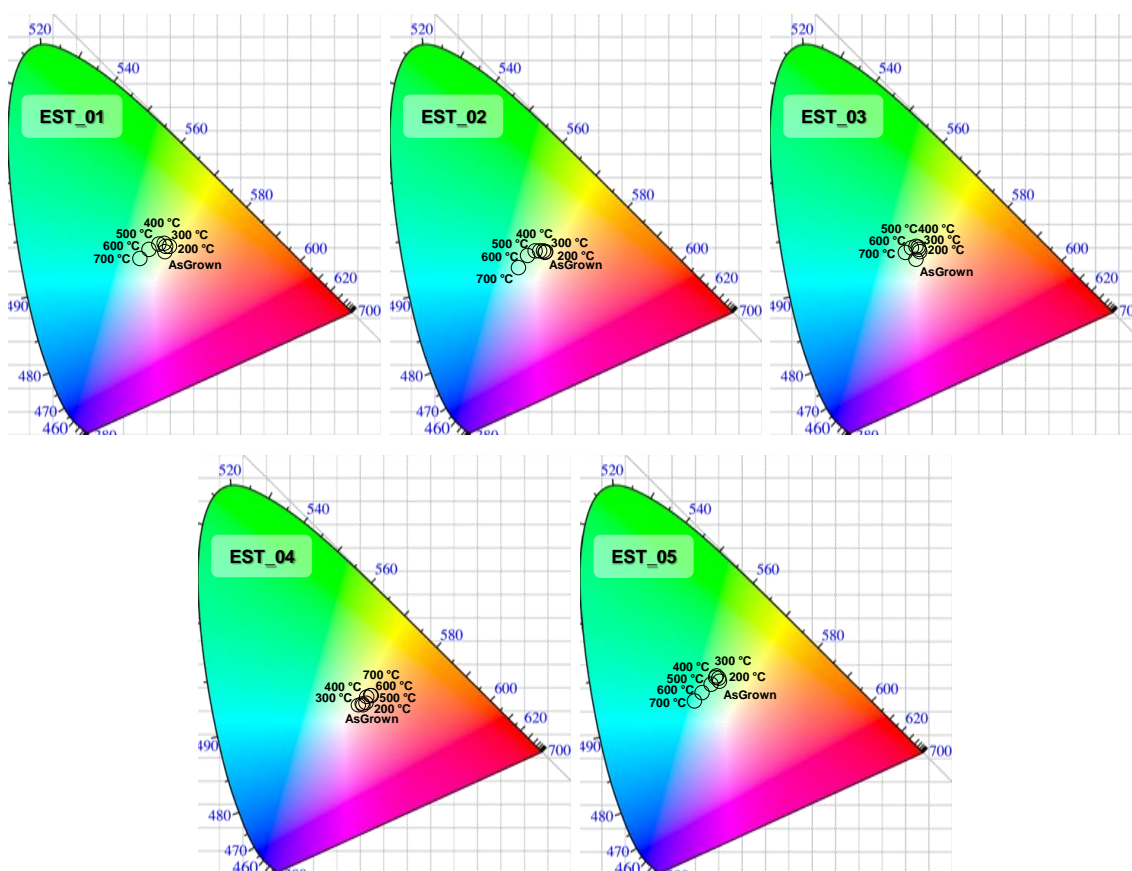


Figura 3.59. Coordenadas cromáticas CIE de las láminas estructuradas  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Si}_3\text{N}_4\text{:Eu}$  de la serie EST.

## Referencias

---

- <sup>1</sup> R.J. Xie, N. Hirosaki, "Silicon-based oxynitride and nitride phosphors for white LEDs—A review", *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **8**(7-8) (2007) 588.
- <sup>2</sup> G. C. Righini, U. Caldiño, C. Falcony, M. Ferrari, S. Pelli, "Rare-earth phosphors for the control of WLED's colour output: State of the art," *2014 16th International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON)*, Graz (2014) 1.
- <sup>3</sup> Z. Xia, Q. Liu, "Progress in discovery and structural design of color conversion phosphors for LEDs", *Progress in Materials Science*, **84** (2016) 59.
- <sup>4</sup> S.K. Kim, B.H. Kim, C.H. Cho, S.J. Park, "Size-dependent photocurrent of photodetectors with silicon nanocrystals", *Appl. Phys. Lett.*, **94** (2009) 183106.
- <sup>5</sup> Y.Q. Li, N. Hirosaki, R.J. Xie, T. Takeda, M. Mitomo, "Photoluminescence properties of rare earth doped  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>", *Journal of Luminescence*, **130** (2010) 1147.
- <sup>6</sup> B.M. Monroy, G. Santana, J. Aguilar-Hernández, A. Benami, J. Fandiño, A. Ponce, G. Contreras-Puente, A. Ortiz, J.C. Alonso, "Photoluminescence properties of SiN<sub>x</sub>/Si amorphous multilayer structures grown by plasma-enhanced chemical vapor deposition", *Journal of Luminescence*, **121** (2006) 349.
- <sup>7</sup> A Benami, G Santana, A Ortiz, A Ponce, D Romeu, J Aguilar-Hernández, G Contreras-Puente, J C Alonso, "Strong white and blue photoluminescence from silicon nanocrystals in SiN<sub>x</sub> grown by remote PECVD using SiCl<sub>4</sub>/NH<sub>3</sub>", *Nanotechnology*, **18** (2007) 155704.
- <sup>8</sup> A. López-Suárez, C. Torres-Torres, R. Rangel-Rojo, J. A. Reyes-Esqueda, G. Santana, J.C. Alonso, A. Ortiz, A. Oliver, "Modification of the nonlinear optical absorption and optical Kerr response exhibited by nc-Si embedded in a silicon-nitride film", *Optics Express*, **17**(12) (2009) 10056.

## **3.4. SiAlON dopado con Er, Eu**



### 3.4.1. SiAlON referencia

A partir de los prometedores resultados de la fabricación y caracterización de láminas delgadas fabricadas a partir de dos blancos para conformar la matriz,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , y un tercero como material dopante, Eu, se optó por disponer de un blanco multi-elemental compuesto desde su sinterización por dichos materiales, dicho blanco es comercialmente disponible a través de la empresa SYALONs, en particular su blanco SiAlON\_101.<sup>1</sup> Este material tiene gran interés debido a sus propiedades mecánicas como material masivo, tales como elevada resistencia, dureza, tenacidad, por ser un cerámico de fácil maquinación, soportar altas temperaturas inclusive soportar una gran gama de agentes corrosivos, pero más allá, este material representa otro gran interés: su composición química. El fabricante menciona que para la sinterización de las pastillas parten de una mezcla de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , buscando llevar a cabo sustituciones de Si por Al y N por O, para su endurecimiento o densificación señalan que suelen utilizar óxido de itrio ("itria",  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), después de un tratamiento térmico a 1700 °C obtienen finalmente la conocida fase cristalina  $\beta\text{-SiAlON}$  y sugieren una fórmula general  $\text{Si}_6\text{-}_x\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{8-x}$ , que puede variar con  $x = 0\text{-}4$ .<sup>2</sup> A pesar de ser un proceso industrial que no desvela mucha información para la comunidad científica, es de vital importancia realizar caracterizaciones químicas rigurosas para tener conocimiento preciso de los materiales que se disponen en los blancos de ablación así como del resultado final de la transferencia de material depositado en las láminas delgadas.

#### RBS vs XPS

Por ello se llevaron a cabo estudios de composición química por medio de la técnica de Espectrometría de Retrodispersión de Rutherford (*Rutherford Backscattering Spectrometry*, RBS), con la ayuda y colaboración del Instituto Superior Técnico - Campus Tecnológico e Nuclear en Bobadela, Portugal. Los espectros obtenidos tanto para el blanco SiAlON\_101 como para la lámina de SiAlON de referencia y sus ajustes se muestran en la figura 3.60(a), en donde se indican las señales correspondientes a los distintos elementos presentes, éstos son tomados en consideración para la simulación y cuantificación, figura 3.60(b). Se puede observar que la composición atómica del blanco corresponde a: Si - 25.2%, N - 43.5%, O - 10.0%, Al - 19.5% y el restante ~1.8% a elementos incorporados en la sinterización como pueden ser Ca o Y (o elementos con número atómico Z similar). Sin embargo, en la lámina hubo una variación significativa en la composición: Si\* - 43.5%, N - 44.0%, O - 10.5% y Al\* - 0.2% y el restante ~1.8% a elementos incorporados en la sinterización como pueden ser Ca o Y (o elementos con número atómico Z similar). Un contratiempo inesperado que se presentó por esta técnica, fue que el Al presente en la lámina no pudo distinguirse apropiadamente del Si, primeramente por la baja concentración en la que se encontró depositado y debido a que tienen un Z muy similar, es por ello que se llevó a cabo un análisis complementario por medio de Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos-X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS).<sup>2</sup>

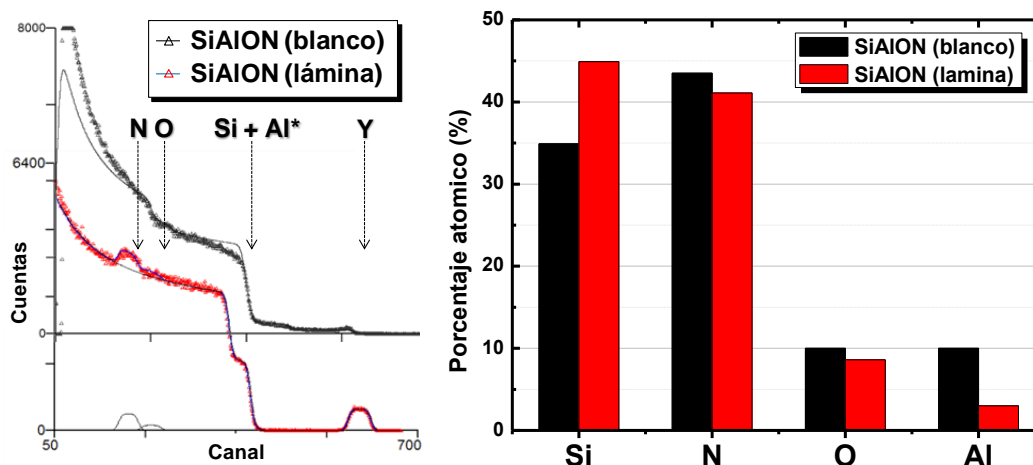


Figura 3.60. Espectros y resultados de RBS del blanco de SiAlON\_101 y la lámina de referencia de SiAlON.

Recordando que el proceso de ablación se lleva a cabo a partir de un blanco tipo multi-componente y en un entorno en vacío sin gases reactivos, es de esperarse que la composición del origen o blanco varíe hasta el sustrato o lámina. Dados los parámetros experimentales establecidos para este proceso de crecimiento, se podría esperar que en gran medida se pudiera obtener un oxi-nitruro de silicio con agregados de aluminio. El análisis por XPS puede obtener un perfil de composición, llevando a cabo una erosión con un cañón de iones, figura 3.61, esto nos da de una forma inmediata la concentración atómica a un espesor determinado, como se puede ver la superficie por estar expuesta al medio ambiente sufre de una conocida sobre-oxidación, pasadas estas primeras capas se considera que se lleva a cabo una limpieza superficial, posteriormente se tiene la composición de los elementos que conforman a la lámina y llegado a un punto sube el valor del Si del sustrato. Los valores en el interior de la lámina se mantuvieron como: Si - 46.1%, N - 42.1%, O - 9.1% y Al - 2.7%, corroborando en buena manera los valores de RBS para la composición de la lámina de referencia, pero además dando certeza a la composición del Al.

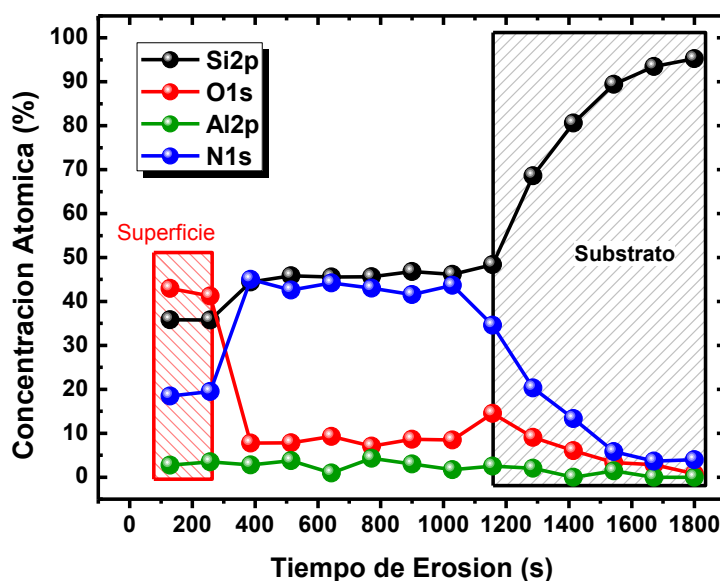
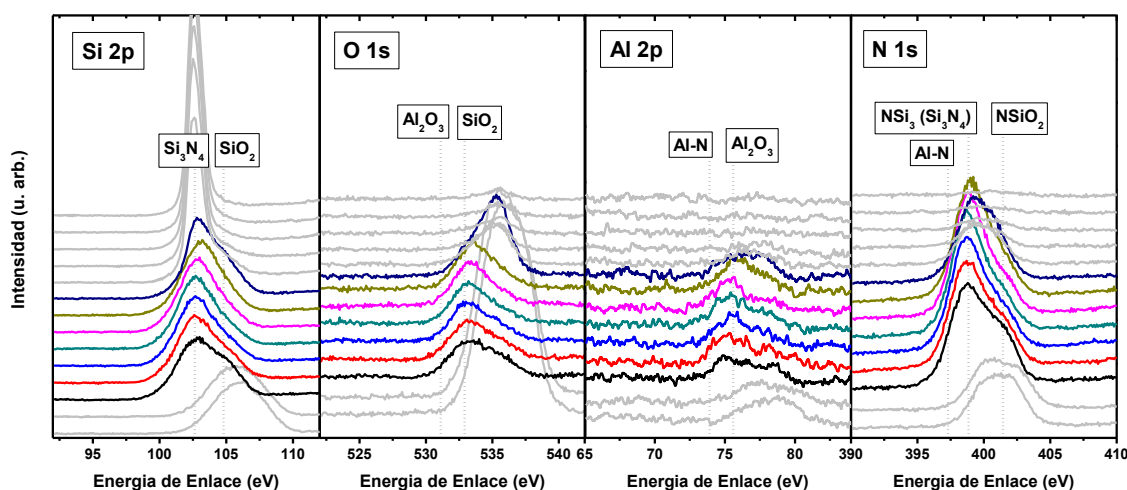


Figura 3.61. Perfil de composición de la lámina de referencia de Si-Al-O-N.

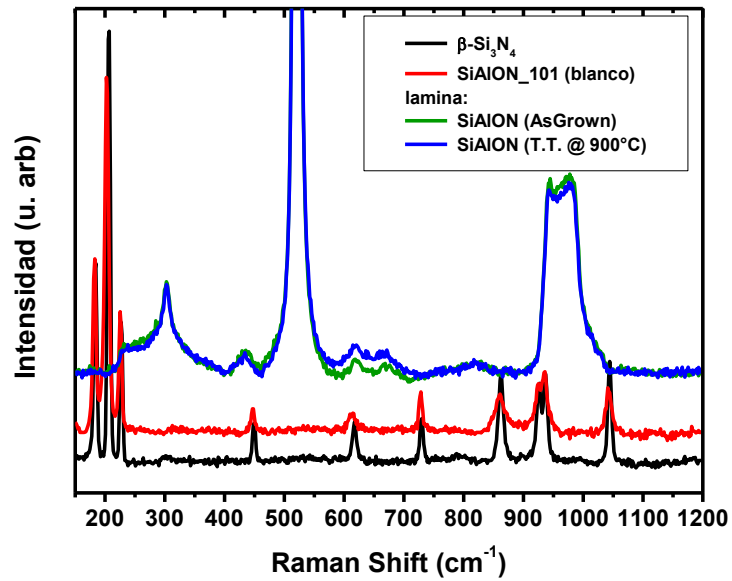
Al adquirir cada uno de estos valores composicionales en el interior de la lámina, se lleva a cabo la medida en alta resolución de dichos elementos en su región primaria: Si 2p, O 1s, Al 2p y N 1s, figura 3.62, se indican con líneas punteadas las fases más comunes que pueden estar presentes en la lámina. La señal Si 2p se presentó como una banda asimétrica mayoritariamente correspondiente a un enlace de tipo Si-N (102.6 eV) y una menos intensa debido a Si-O (104.8 eV), los que están asociados a compuestos de tipo  $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{SiN}_x)$  y  $\text{SiO}_2(\text{SiO}_x)$ , respectivamente. En el caso del O 1s sólo se observó una fuerte contribución del enlace O-Si (532.9 eV) de compuestos de  $\text{SiO}_2$ . Para la señal Al 2p, a pesar de la baja intensidad debido a poca cantidad de Al en la lámina, se observó una banda debida a enlaces Al-O (76.5 eV) lo cual podría indicar compuestos tipo  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{AlO}_x)$ . Finalmente la señal N 1s compuesta por una banda asimétrica en la cual se pudieron distinguir dos contribuciones: la primera  $\text{NSi}_3$  (398.8 eV) y la segunda  $\text{NSiO}_2$  (401.4 eV), que corresponden a compuestos de tipo  $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{SiN}_x)$  y  $\text{SiON}(\text{SiO}_x\text{N}_y)$ , respectivamente. Compilando estos análisis, el Si y el N se encontraron haciendo compuestos con O, y el Al únicamente con O, por lo tanto se podría suponer un compuesto de tipo  $\text{SiON}(\text{SiO}_x\text{N}_y)$  con agregados de  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{AlO}_x)$ .



**Figura 3.62.** XPS de alta resolución para los elementos principales del Si-Al-O-N producido por ablación.

Una técnica complementaria a este estudio sería la espectroscopía Raman, en la figura 3.63 se muestran los espectros correspondientes a un blanco policristalino de  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  y al blanco SiAlON\_101 que se utilizó para crecer estas láminas. Se puede observar que en el blanco de SiAlON predomina la fase cristalina del  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , que concuerda con lo reportado por el fabricante y por las caracterizaciones químicas previas.

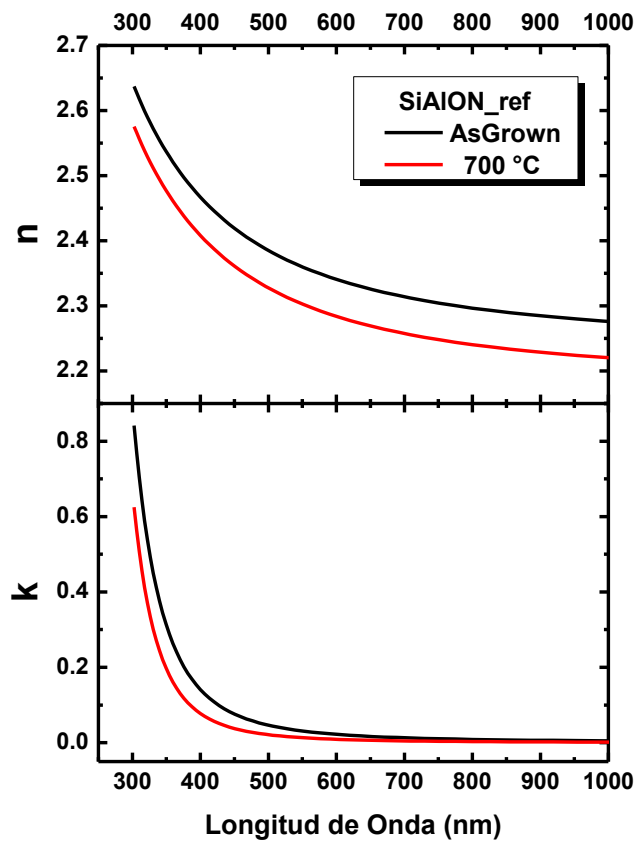
Así mismo se muestran dos espectros de una lámina *AsGrown* y otra después de un tratamiento térmico a 900 °C, pero al tratarse de capas muy delgadas ( $\approx 150$  nm) únicamente se detectó la fase cristalina predominante del silicio del sustrato sin detectar modos Raman del SiAlON en lámina delgada. Lo que nos podría indicar que las láminas depositadas son amorfas.



**Figura 3.63.** Espectros de Raman para un blanco puro de  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, el blanco SiAlON\_101 utilizado para crecer las láminas y dos láminas de SiAlON, AsGrown y después del tratamiento térmico a 900 °C.

### Elipsometría

Se llevaron a cabo estudios mediante elipsometría sobre las láminas de SiAlON de referencia, los resultados del índice de refracción ( $n$ ) y el coeficiente de extinción ( $k$ ) se muestran en la figura 3.64, las láminas se ajustaron mediante modelos de material tipo Cauchy. Se observaron valores para  $n = 2.28 - 2.34$  y  $k = 0.01 - 0.02$ , en torno a 600 nm.

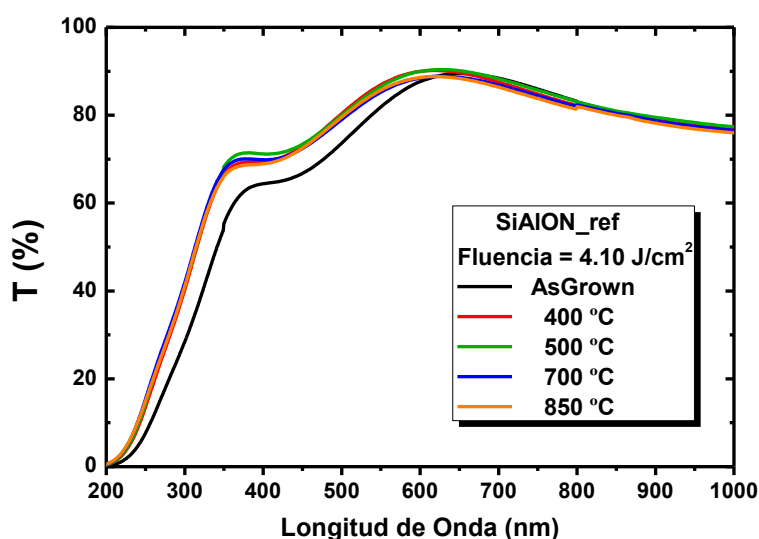


**Figura 3.64.** Resultados de los análisis y ajustes elipsométricos sobre la lámina SiAlON de referencia.

Se compararon las láminas *AsGrown* y recocido a 700 °C, se encontraron variaciones mínimas en el índice de refracción  $\Delta n = 0.06$  y en el coeficiente de extinción  $\Delta k = 0.01^*$  (\*resolución del sistema de medición), estos resultados nos dicen que el material cambia muy poco sus propiedades ópticas después de los tratamientos térmicos, esto es de esperarse ya que los materiales basados en Si-Al-O-N son muy estables químicamente aún a altas temperaturas.

### UV-Vis-NIR

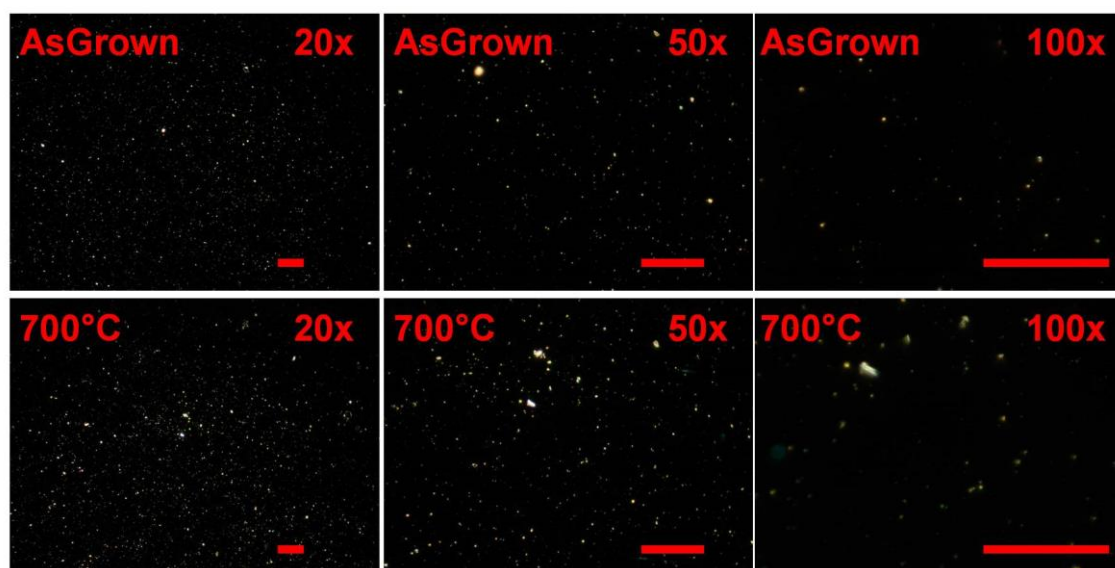
Una situación muy similar se pudo observar mediante la caracterización de espectrofotometría en transmisión en el rango UV-Vis-NIR, figura 3.65. Se pudo apreciar una buena transparencia de hasta el 80 % en el NIR, entre un 60 y 80 % en el rango visible y una fuerte absorción por debajo de 350 nm. El principal cambio en la transmitancia debido al tratamiento térmico, se percibió en la región UV-Vis donde la absorción era mayor, de la lámina *AsGrown* al primer tratamiento de 400 °C con un incremento de un 15 % en el UV y 8 % en el visible, esta variación con lleva a un corrimiento/desplazamiento del borde de absorción a mayores energías, y para tratamientos posteriores se mantuvo en los mismos valores, indicando una gran estabilización hasta para los tratamientos de 850 °C sin registrarse variaciones.



**Figura 3.65.** Transmitancia de la lámina de referencia de SiAlON, desde el estado *AsGrown* y a diferentes tratamientos térmicos de 400 a 850 °C.

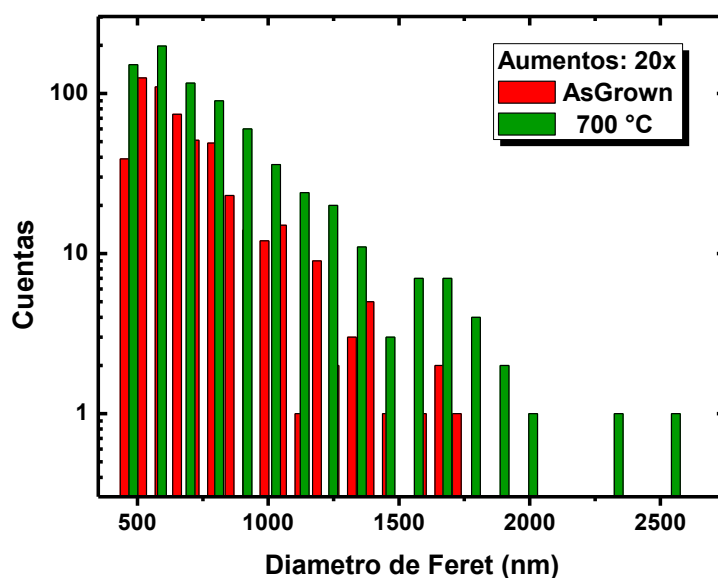
### Microscopía Óptica

Estas láminas fueron estudiadas por microscopía óptica para registrar cambios superficiales que pudieran ser causados por los tratamientos térmicos. Como se muestra en la figura 3.66, se observó una aceptable preservación de las propiedades superficiales del SiAlON antes y después del tratamiento térmico, en este caso *AsGrown* y 700 °C, con un incremento del 26 % de partículas y tamaños promedios mayoritariamente en torno a  $\approx 555$  nm, como se puede ver en la distribución de los diámetros de Feret de la figura 3.67.



**Figura 3.66.** Microscopía óptica de la lámina de SiAlON de referencia para la lámina AsGrown y después del recocido a 700 °C. En todos los casos la escala corresponde a 10 μm.

Es importante resaltar que en estas láminas no se observaron las macropartículas o burbujas causadas por el levantamiento de la lámina debido a la dilatación térmica como se reportó en la alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ ), indicando una buena estabilidad térmica, lo cual está en la misma línea de la conservación de las propiedades de transmisión del SiAlON de estas láminas.



**Figura 3.67.** Distribución del tamaño de partículas para la lámina de referencia de SiAlON, antes y después del tratamiento térmico a 700 °C. NOTA: escala vertical logarítmica.

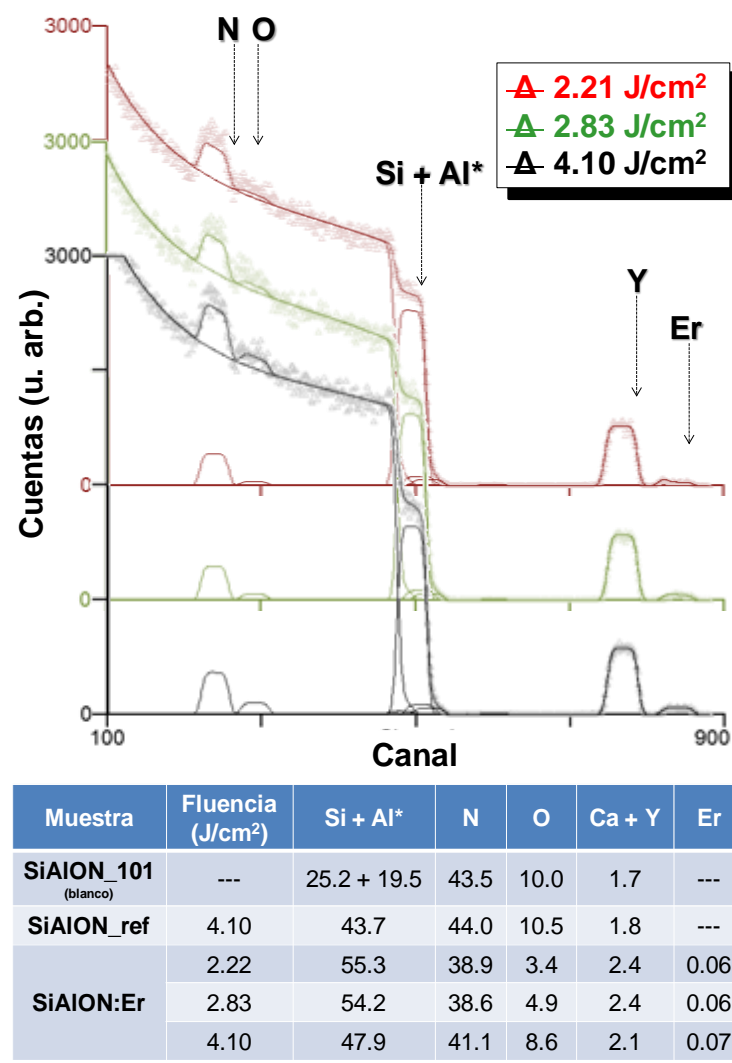
### 3.4.2. SiAlON:Er

Una vez estudiadas las principales propiedades de las láminas de referencia de SiAlON, se llevaron a cabo depósitos de láminas delgadas en sistemas de multi-capas alternando la ablación del blanco de SiAlON\_101 para producir capas de 2.5 nm y entre ellas un único pulso de Er, obteniendo láminas con espesores finales del orden de  $\approx 150$  nm. Además se determinó estudiar la influencia de la energía de ablación (fluencia) tanto en las propiedades composicionales, químicas y ópticas de la matriz de SiAlON como en el rendimiento óptico por fotoluminiscencia. Se establecieron tres intensidades a la salida del láser de excímeros, determinadas por el voltaje que se aplica dentro de la cavidad óptica del láser, y teniendo en consideración el área de la huella focal (*spot*) sobre la cual se hacen incidir cada uno de los pulsos de ablación en los blancos se determina la cantidad de energía por área o fluencia: 2.22, 2.83 y 4.10 J/cm<sup>2</sup>.

#### RBS/XPS

Las láminas producidas fueron estudiadas por RBS y XPS para determinar la composición elemental. En la figura 3.68 se muestran los espectros adquiridos y sus ajustes indicando las regiones que corresponden a los materiales que componen a las láminas. La tabla de figura 3.68 resume los valores obtenidos para el blanco SiAlON\_101 y la lámina de referencia de SiAlON que se analizaron en la sección previa, donde se observó una drástica disminución en la transferencia de Al del blanco al sustrato. En las láminas dopadas con Er, la situación fue similar para el Al donde no se pudo distinguir con certeza de la señal del Si, representando Si + Al\* para la cuantificación de estos elementos. Aunque del XPS previo se sabe que el aluminio se encuentra presente en un  $\approx 3\%$ .<sup>2</sup>

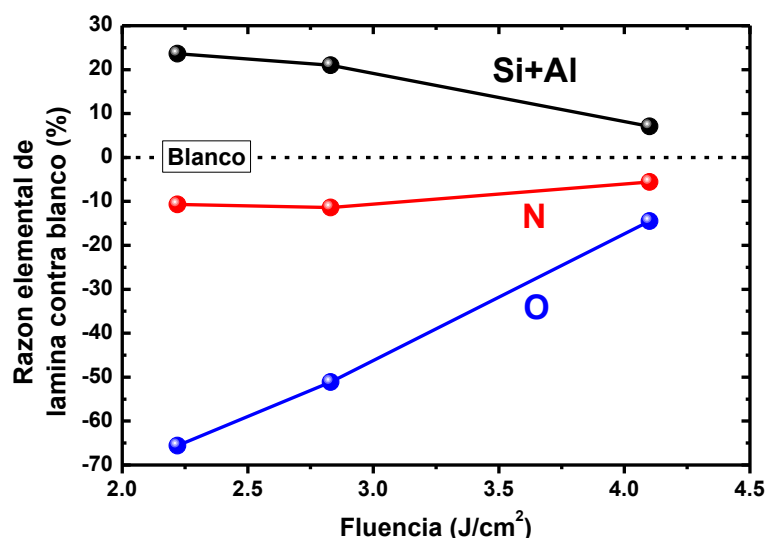
Para ver el efecto de la fluencia de ablación sobre de los demás elementos se estudió la razón/cociente de cada elemento con respecto a la composición del blanco, figura 3.69. Esta razón se definió como  $[N_{lámina} - N_{blanco}]/[N_{blanco}]$ , donde  $N_{lámina}$  es la composición atómica (%) de un dado elemento en la lámina, y  $N_{blanco}$  la composición atómica (%) de un dado elemento en el blanco. Se puede observar que el Si siempre se mantiene por encima del blanco y tiene una ligera tendencia a disminuir con el incremento de la fluencia de  $\approx 24$  a 7 %. El N se mantuvo casi constante sin verse afectado por la energía de ablación pero siempre por debajo del reportado en el blanco, entre  $\approx -6$  y  $-11$  %. Para el caso del O la situación fue mucho más drástica, manteniéndose siempre muy por debajo de la observada en el blanco pero incrementando con la fluencia de  $\approx -65$  a  $-15$  %, trabajos similares con blancos de óxidos o inclusive multi-componentes han sido reportados previamente, donde se ha visto la variación de la razón del O (u otros elementos) en función de la fluencia de ablación.<sup>3,4</sup> Entonces se podría inferir que con el incremento de la fluencia de ablación, la razón elemental muestra una tendencia hacia la composición del blanco.



**Figura 3.68.** Espectros de RBS de las láminas de SiAlON:Er indicando los principales elementos detectados ( $\Delta$ : datos experimentales, -: ajuste). Tabla con los valores de composición elemental: del blanco, lámina de SiAlON de referencia y las láminas de SiAlON dopadas con Er.

También se tiene que tener en consideración que la energía incrementa en un factor cercano a 2 (de 2.22 a 4.10 J/cm<sup>2</sup>), sin embargo se observó un aumento insignificante en el contenido de Er en las láminas (de 0.06 a 0.07 %), el que no aumente la cantidad de especies durante el proceso de ablación podría estar indicando que estemos cerca del umbral de ablación del Er.

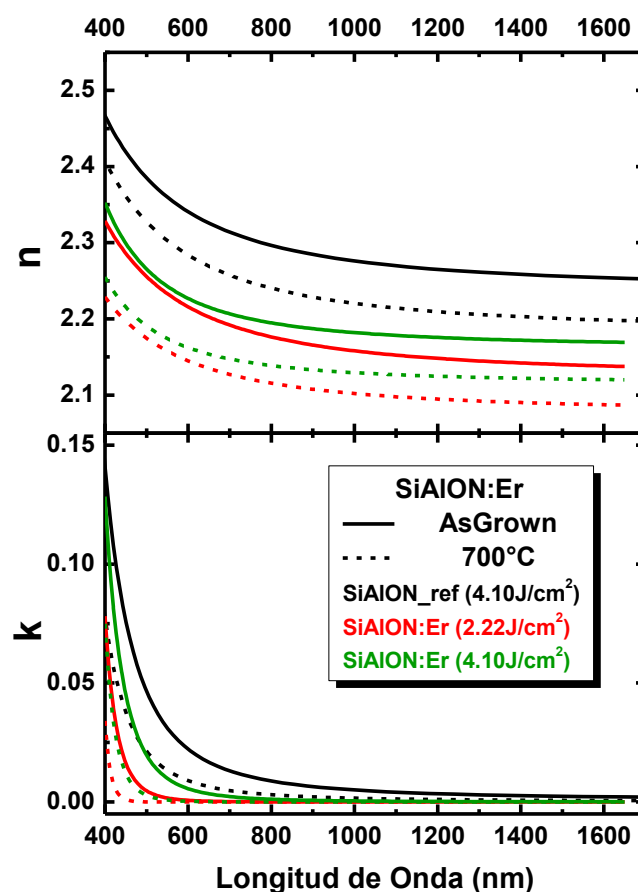




**Figura 3.69.** Razón elemental de la lámina con respecto del blanco, para los elementos de la matriz: Si+Al\*, N y O.

De la misma forma que se infirió por XPS y considerando los resultados de RBS, para el caso de la mayor fluencia se podría describir a la lámina de SiAlON como  $\approx \text{Si}_{4.6}\text{Al}_{0.3}\text{N}_4\text{O}$ , esto se podría interpretar como dos posibles situaciones: la primera como un mezcla de en gran mayoría de nitruro de silicio ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) con un sub-óxido de silicio ( $\text{Si}_{1.6}\text{O}$ ) y la segunda como un oxi-nitruro de silicio ( $\text{Si}_{4.6}\text{N}_4\text{O}$ ), ambas con pequeñas incorporaciones de Al. Estas adiciones, inclusive de concentraciones extremadamente bajas  $< 2 \%$  at., han sido reportadas como agentes reductores de  $\text{Eu}^{3+}$  a  $\text{Eu}^{2+}$  en estructuras de Si-Al-O-N,<sup>5</sup> hasta beneficiosas para modificar el rendimiento óptico de luminiscencia en  $\text{TiO}_2\text{:Er}$ .<sup>6</sup>

Las láminas de SiAlON dopadas con Er fueron caracterizadas por elipsometría espectroscópica, para estudiar el efecto del dopante en las propiedades ópticas de índice de refracción (**n**) y coeficiente de extinción (**k**), como se presenta en la figura 3.70, de las láminas de SiAlON dopadas con Er para dos energías de fluencia extremas de ablación comparados con la lámina de referencia de SiAlON. Ya que las posibles emisiones de luminiscencia del Er están en el NIR, representa mayor interés estudiar dichas propiedades en torno a 1500 nm, encontrando que para la lámina de referencia sin dopante el **n** fue de 2.26 - 2.20 y **k** de 0.002 - 0.001, en *AsGrown* y después del tratamiento a 700 °C respectivamente. Para el caso de las láminas dopadas, el **n** en 1500 nm tuvo una ligera variación de 2.14 a 2.09, de *AsGrown* a 700 °C respectivamente, para la lámina con la menor energía de ablación y de 2.17 a 2.12 para la mayor, igualmente de *AsGrown* a 700 °C.



**Figura 3.70.** Resultados de los ajustes elipsométricos, índice de refracción  $n$  y coeficiente de extinción  $k$ , en función de la longitud de onda.

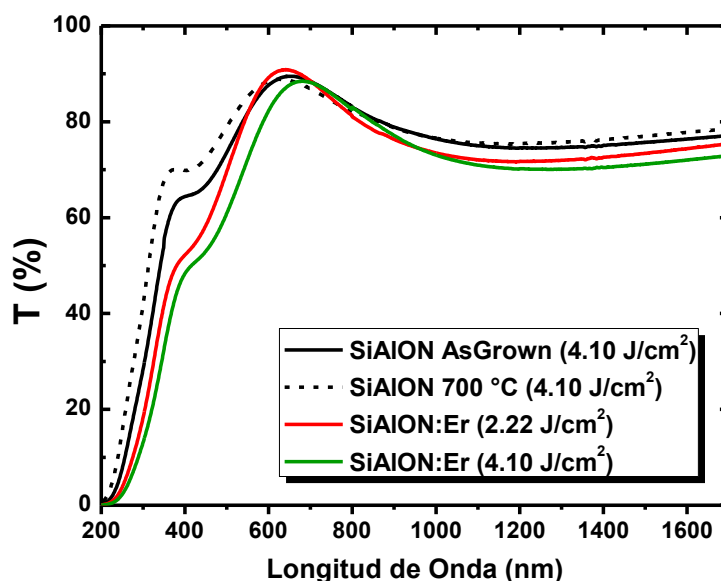
Cabe mencionar que estos valores de  $n$  están muy por encima del  $\text{SiO}_2$  ( $\approx 1.44$ - $1.45$ )<sup>7</sup> y del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\approx 1.62$ - $1.78$ );<sup>3,8</sup> y muy próximos a los del  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( $\approx 2.01$ - $2.46$ ).<sup>9</sup> Los resultados de los ajustes del coeficiente de extinción estuvieron por debajo del límite de detección del sistema ( $\approx 0.001$ ), y no se registraron variaciones, ya que el  $k$  está asociado con la absorción del material este resultado nos indica óptimas propiedades ópticas en el NIR, así mismo en la región alrededor de la línea del láser de excitación en 488 nm.

### UV-Vis-NIR

Aunando al análisis de las propiedades ópticas, se llevaron a cabo medidas de espectrofotometría de transmisión en el rango UV-Vis-NIR, figura 3.71. Comparando los resultados entre el SiAlON de referencia y las láminas dopadas producidas a las energías extremas de ablación, se observaron las oscilaciones debidas a la interferencia producida entre la lámina y el sustrato de sílice fundida, sin embargo no se observaron variaciones significativas en el borde de absorción debido a la presencia del Er o de la energía de ablación.

Tampoco se pudieron observar bandas o picos discretos de absorción debidos al Er, como por ejemplo en el caso del  $\text{TiO}_2\text{:Er}$ , posiblemente por la extremadamente baja concentración atómica del dopante, por RBS se estimaron valores por debajo de 0.1 % atómico. Como se mencionó la zona de principal interés es alrededor de 1500 nm, la transmisión se encontró entre el 71.1 y 75.7 % para las láminas en *AsGrown* y con un mínimo incremento al 77.0 % después del tratamiento térmico a 700 °C. De manera general preservan sus propiedades en el

NIR y en el visible, y se ven ligeras variaciones como desplazamientos en el borde de absorción en el UV.



**Figura 3.71.** Espectrofotometría de transmisión de las láminas de SiAlON de referencia sin Er y las láminas dopadas a las energías extremas.

### Fotoluminiscencia (PL)

Los estudios de rendimiento óptico de fotoluminiscencia (PL) en el NIR, se llevaron a cabo haciendo uso de la experiencia previamente adquirida por el Grupo de Procesado Láser del IO-CSIC, específicamente del sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Er}$ . Se utilizó la línea de excitación 488 nm del láser  $\text{Ar}^+$ , que corresponde con uno de los niveles discretos de absorción del  $\text{Er}^{3+}$ . Se estudió el efecto del tratamiento térmico tanto en la intensidad de emisión en torno de 1530-1540 nm como en el tiempo de vida de la emisión emergente en esa región.

En la figura 3.72 se muestran algunos espectros seleccionados de la emisión en la región infrarroja (1440-1700nm) de las láminas de SiAlON dopadas con Er bajo excitación de 488 nm, a distintas temperaturas de tratamiento térmico, para las dos fluencias extremas utilizadas en esta parte del estudio. En las láminas *AsGrown* se observó una emisión ancha centrada en  $\approx 1533$  nm, correspondiente a la transición radiativa entre los niveles  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ . Esta emisión ancha indica un gran desorden en la distribución y el acomodo de los iones de Er en lugares dentro de la matriz, este comportamiento es característico de un material amorfo. A pesar de partir de un blanco con una estructura cristalina determinada, debido a que el proceso de crecimiento se lleva a cabo en vacío, es de esperar que las láminas *AsGrown* tengan una fase amorfa y con una gran cantidad de defectos en la matriz, como pueden ser deficiencias de oxígeno.

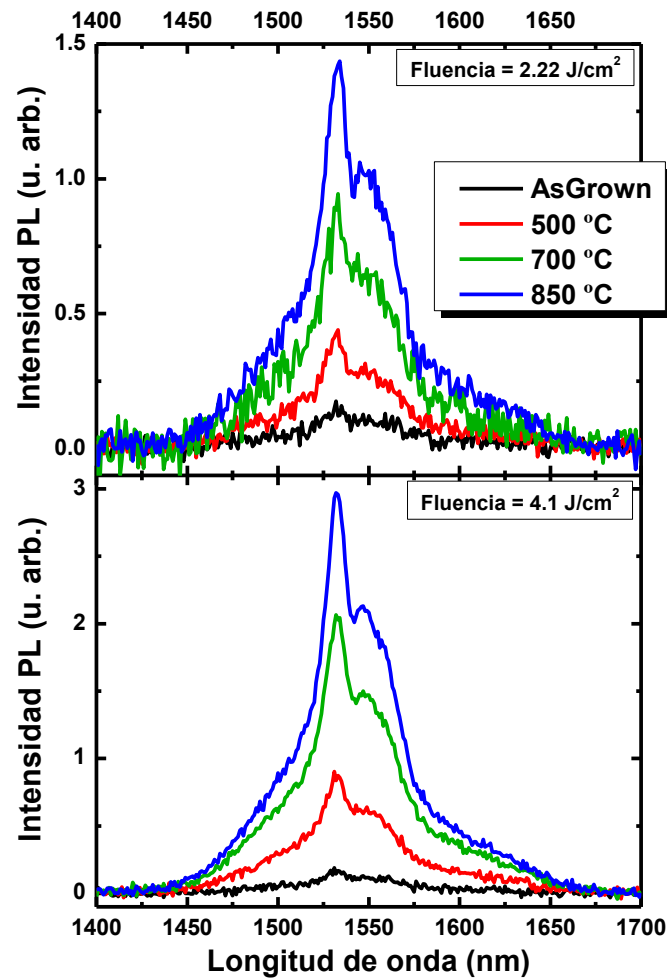


Figura 3.72. Fotoluminiscencia NIR de las láminas de SiAlON:Er.

A partir del tratamiento térmico a 500 °C, este nivel de transición queda mucho más definido y su emisión característica con un pico mucho más intenso en torno a 1534 nm con un hombro en  $\approx 1550$  nm. En los tratamientos térmicos consecutivos hasta 900 °C no hubo cambios en la forma del espectro, manteniendo únicamente la transición  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ .

En la figura 3.73(a) se muestra la evolución de la intensidad de la emisión PL en función de la temperatura de los tratamientos térmicos. Al igual que en el caso de TiO<sub>2</sub>, la ecuación (2.2) puede describir el comportamiento observado, donde inicialmente el incremento de la intensidad de PL es debido a la disminución de defectos, por ejemplo deficiencias de oxígenos que además de afectar las propiedades ópticas afectan al estado de oxidación del Er, que paulatinamente producen cada vez más iones activos Er<sup>3+</sup> que contribuyen con la emisión, logrando un máximo después del tratamiento a 850 °C. La disminución observada en 900 °C puede deberse a la movilidad inducida térmicamente y el posible inicio de la segregación de erbios, lo que conlleva a interacciones Er-Er conocidas como *quenching*, que pueden entenderse como intercambios no-radiativos de energía entre iones de Er.

En el caso de los tiempos de vida, los ajustes a decaimientos exponenciales únicamente convergieron a partir de 600 °C, esto podría deberse a que la resolución temporal del sistema de detección por chopper mecánico no sea suficiente y que los tiempos de vida de emisiones PL menos intensas sean indistinguibles. El progreso puede explicarse de una manera similar a la de la PL ya que existe una intrínseca proporcionalidad definida en la ecuación (2.2), en

donde el incremento de los tiempos de vida puede deberse a la disminución de defectos que causen desexcitaciones no-radiativas, o pérdidas de energía a través de la matriz, así como la activación de iones ópticamente activos en el estado  $\text{Er}^{3+}$ . El máximo tiempo de vida (1.8 ms) fue encontrado después del tratamiento térmico a 850 °C, y posteriormente disminuye debido a la probable segregación y cada vez mayor interacción Er-Er que llevan al *quenching* de esta emisión.

Algo que es importante notar es que los valores de la intensidad de PL son mayores cuando se utilizaron fluencias de ablación más altas, hasta por un factor 2, esto puede deberse a que la composición del SiAlON a menores fluencias tiende ser mayormente  $\text{SiN}_x$  y la deficiencia de oxígenos disponibles tanto en la matriz como para estabilizar al  $\text{Er}^{3+}$  sean muy bajos, mientras que para fluencias más altas donde la composición tiende a ser de tipo  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ , la pérdida de elementos ligeros sea menor y la optimización de la emisión PL sea más eficiente cuando la matriz se asemeja más al SiAlON del blanco, como se dedujo por RBS en la figura 3.69. La situación en los tiempos de vida resultó ser lo opuesto a la PL, donde los tiempos de vida más largos para la fluencia menor y más cortos para la fluencia mayor, por un factor cercano a 1.3, es muy probable que dada la composición tan distinta entre  $\text{SiN}_x$  y  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ , los tiempos de vida de emisiones radiativas sean mayores para la primera y en ambos casos con los tratamientos térmicos incrementan hasta encontrar un máximo en 850 °C.

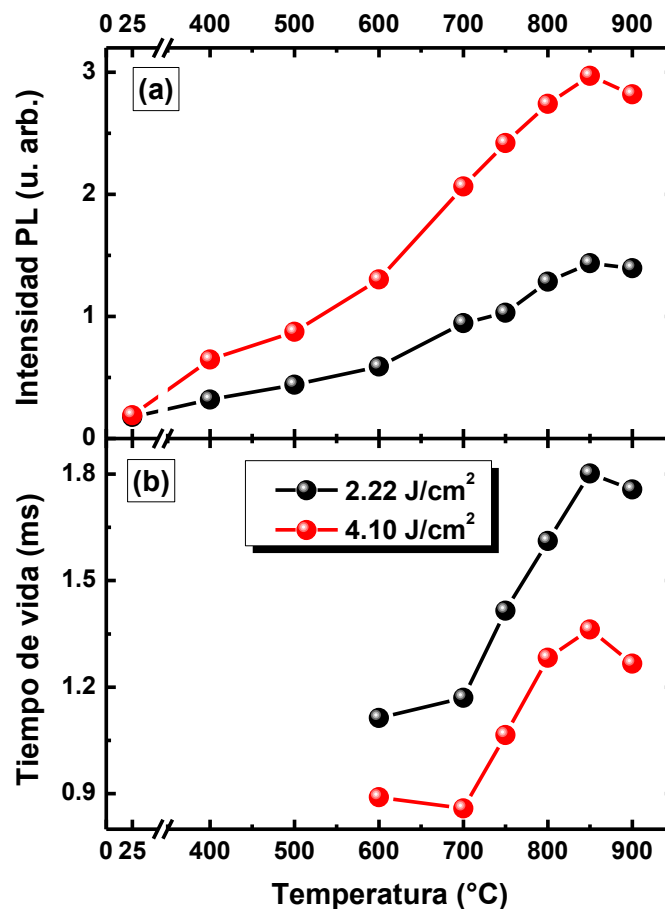


Figura 3.73. (a) Intensidad de PL y (b) Tiempo de vida de la emisión  $^4\text{I}_{13/2}$  en función de la temperatura de recocido.

### 3.4.3. SiAlON:Eu

Siguiendo los estudios sobre el SiAlON, pero con un dopante de T.R. cuya emisión ocurra principalmente en el rango visible, y como se mostró en la sección 3.2.1 de las láminas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , el Eu se puede estabilizar en dos estados de oxidación  $2+$  y  $3+$  que presentan emisiones de luminiscencia ya sea en forma de una emisión de banda ancha o una discreta compuesta de varios picos con uno distintivo en torno al rojo, respectivamente. Lo que ya se sabe de una gran variedad de materiales dopados con Eu, es que la composición de la matriz o el entorno químico afectan fuertemente al estado de oxidación y al rendimiento óptico del emisor.

Por ello se prepararon y estudiaron láminas delgadas compuestas de multicapas de SiAlON dopadas con Eu, en este caso se decidió utilizar la fluencia de ablación que ha demostrado que produce composiciones más próximas al blanco, es decir  $4.10 \text{ J/cm}^2$ . Al igual que para el caso del Er, se dejó como una constante la cantidad (60 capas) y separación de capas (2.5 nm) entre las cuales se colocó el dopante. En una primera aproximación se decidió probar con tan solo dos pulsos de Eu entre cada capa de SiAlON, esta serie preliminar de prueba se caracterizó por PL, la figura 3.74 muestra los espectros de PL de estas láminas de referencia bombeadas con  $\lambda_{\text{exc}} = 335 \text{ nm}$  a la máxima potencia nominal de salida del láser, 150 mW. Inmediatamente se pudo observar una emisión de banda ancha centrada entre 525-550 nm, característica de la emisión del  $\text{Eu}^{2+}$  y fue observable inclusive desde la lámina *AsGrown*, y ésta incrementó con el tratamiento térmico.

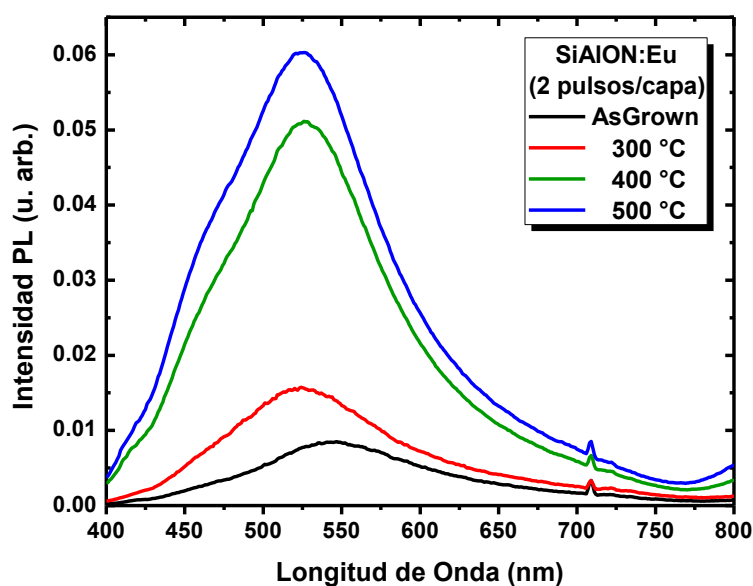
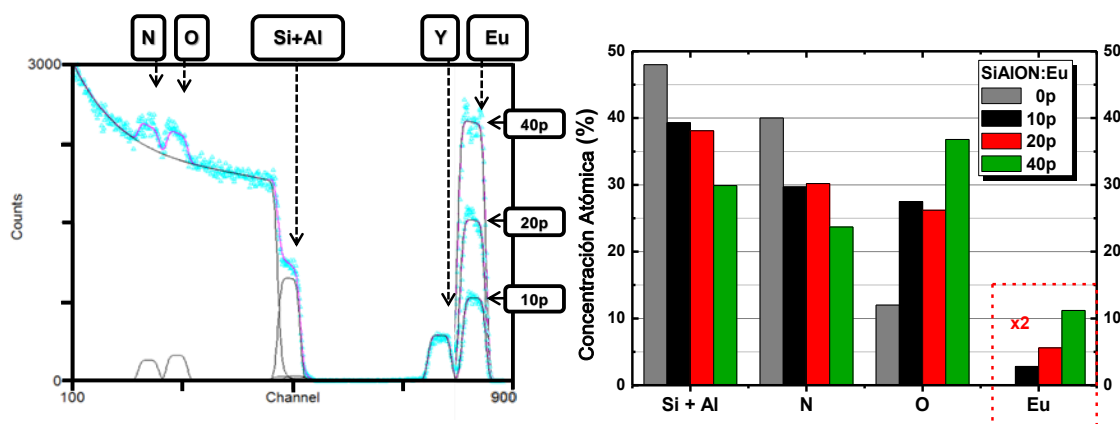


Figura 3.74. Espectros de PL para las láminas preliminares de SiAlON:Eu con 2 pulsos de Eu por capa.

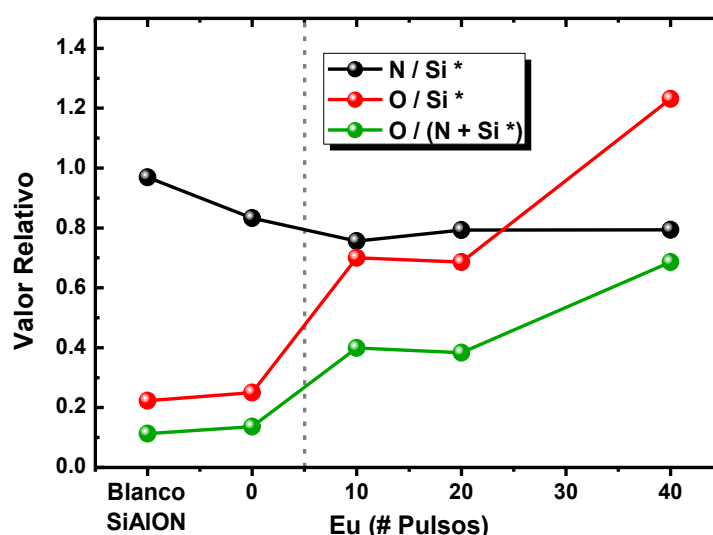
### RBS

A partir de estos resultados se decidió preparar una serie de láminas delgadas de SiAlON:Eu variando el número de pulsos de Eu por capa, pero con un mayor número de pulsos: 10, 20 y 40; y llevar a cabo toda la caracterización completa. Primero se estudió la composición elemental mediante RBS, como se mencionó al principio de la sección 3.4 de la composición del SiAlON, la señales del Si y Al en la lámina son indistinguibles entre sí debido principalmente al bajo contenido de Al (<3%) y a que las señales debidas a estos elementos se solapan debido a la similitud de sus masas y números atómicos (Z).



**Figura 3.75.** (a) Espectro de RBS de las tres láminas dopadas (  $\triangle$  experimental, - ajuste). (b) Valores de la composición atómica de las láminas dopadas comparados con los de una lámina de referencia de SiAlON. NOTA: Los valores de % at. del Eu fueron multiplicados por un factor 2 para remarcar la linealidad de la composición.

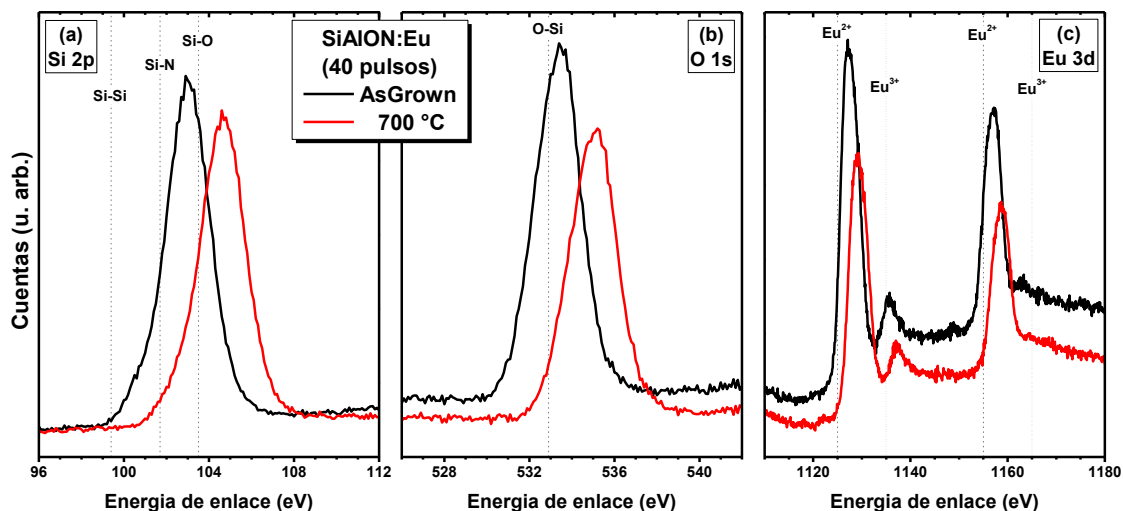
El contenido de Eu incrementa de manera lineal con la cantidad de pulsos de ablación utilizados en el depósito: 1.4, 2.8 y 5.6 %, para 10, 20 y 40 pulsos respectivamente. En la figura 3.75 se observa que la composición de la matriz en las láminas varía en función del contenido de Eu. Se distingue una disminución tanto en el Si como en el N con respecto a la lámina de referencia no dopada, y el contenido relativo de O incrementa. En la figura 3.76 se muestra la composición relativa entre los elementos: N/Si, O/Si y O/(N+Si). Se puede observar que la relación entre Si y N se mantiene constante desde la composición en el blanco, en las láminas sin dopar y para los distintos contenidos de Eu. Cuando se considera el O, para el blanco y la láminas sin dopar la composición relativa se mantiene constante, sin embargo para las láminas con Eu se observa un considerable incremento en la composición relativa, indicando un efecto de retención de oxígeno debido a la presencia del europio. Es importante tener en cuenta que el Eu metálico tiende a oxidarse con facilidad, lo cual explicaría su gran afinidad hacia el oxígeno y el incremento de éste en las láminas, a medida que se incorpora más Eu.



**Figura 3.76.** Composición relativa de los elementos de la matriz de SiAlON. La línea punteada indica las láminas sin y con dopante.

Para estudiar el efecto de este aumento de oxígeno, se llevaron a cabo análisis mediante XPS. En la figura 3.77 se presentan tres regiones correspondientes a las energías de enlace del

Si(2p), O (1s) y Eu (3d), para las láminas *AsGrown* y recocidas a 700 °C, de las láminas de SiAlON:Eu con 40 pulsos de Eu por capa.



**Figura 3.77.** Espectros de XPS para las láminas de SiAlON:Eu (40 pulsos de Eu por capa). (a) Si-2p, (b) O-1s y (c) Eu-3d.

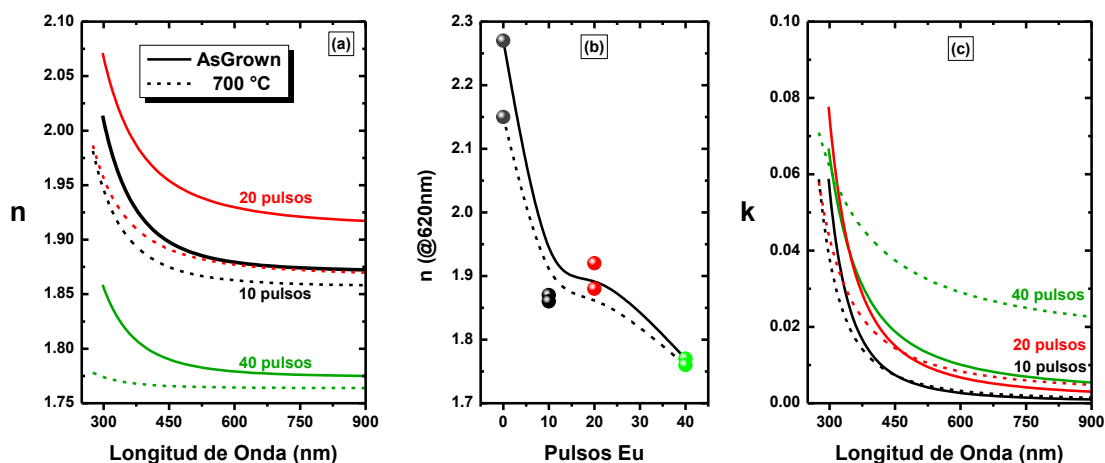
En la figura 3.77(a) se indican con líneas punteadas las referencias de las energías de ligadura correspondientes a: Si-Si en 99.4 eV, Si-N en 101.7 eV y Si-O en 103.5 eV; y en la figura 3.77(b) la referencia al enlace O-Si. En ambos casos se puede observar que el desplazamiento de las señales después del recocido se debe al incremento de enlaces entre Si y O. Sin embargo como se presenta en la figura 3.77(c), y a pesar del incremento del O en las láminas, el estado de oxidación del Eu se preserva en 2+, como se observa en las señales más intensas en  $\approx 1127$  y 1157 eV, sin ver un incremento en las zonas del  $\text{Eu}^{3+}$  (en torno a 1135 y 1165 eV).

### Elipsometría

Al igual que para el caso de las láminas dopadas con Er, se llevaron a cabo estudios por elipsometría para ver el efecto sobre las propiedades ópticas de la incorporación del Eu en el SiAlON, especialmente sobre a su índice de refracción ( $n$ ) y su coeficiente de extinción ( $k$ ). La figura 3.78(a) muestra el índice de refracción para las láminas tanto recién depositadas como después del recocido a 700 °C. Los valores obtenidos para las láminas depositadas con 10 y 20 pulsos de Eu son muy similares; sin embargo, la lámina con 40 pulsos de Eu presenta una disminución considerable del valor de  $n$  en todo el intervalo de longitudes de onda. Este resultado está en buen acuerdo con el hecho de que por RBS se observó que el contenido de oxígeno aumentó considerablemente para la lámina depositada con 40 pulsos de Eu. Así, podemos concluir que el aumento de oxidación en las láminas da lugar a una disminución del índice de refracción. Una vez que las láminas fueron sometidas a tratamientos térmicos los índices de refracción tienden a disminuir, tal y como se puede ver en la figura 3.78(b) los valores para  $n$  de las láminas sin dopar se mantuvieron entre 2.15-2.27, mientras que para las láminas con un número creciente de pulsos de Eu disminuyeron de 1.92 a 1.76. Lo anterior podría indicar un aumento de la oxidación de los elementos presentes y estaría en concordancia por lo visto en la composición elemental de las láminas, donde se notó un significativo incremento del O en las láminas dopadas con respecto a la lámina de referencia de SiAlON. Por último, el coeficiente de extinción (Fig. 3.78(c)) que está asociado con la absorción



de los materiales, presentó un gradual incremento de 0.0025 a 0.028 correspondiente a un factor de  $\approx 11$ , en función del contenido de Eu y en el tratamiento térmico, indicando una mayor absorción a medida que se incluyeron más pulsos de Eu por capa.



**Figura 3.78.** (a) Índice de refracción ( $n$ ) para las láminas dopadas, (b) Índice de refracción para todas las láminas en 620 nm, (c) Coeficiente de extinción ( $k$ ) para las láminas dopadas.

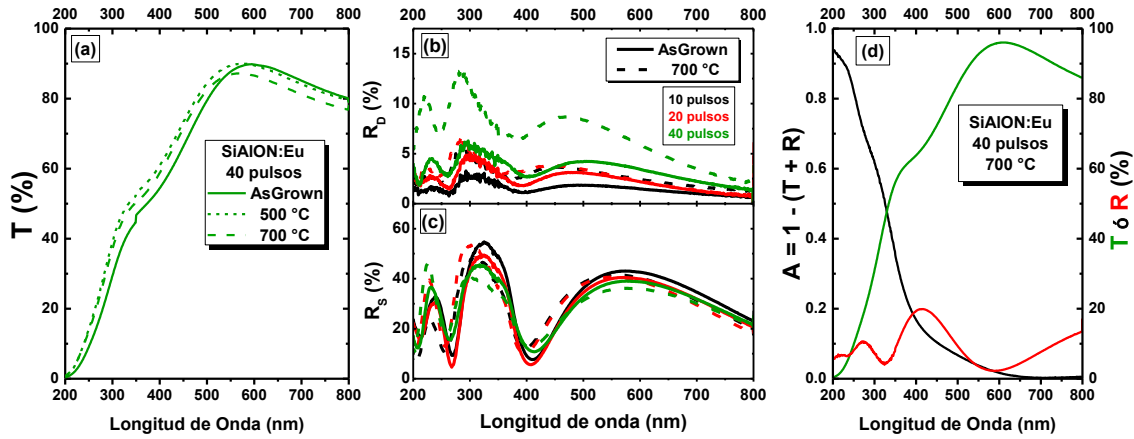
### UV-Vis-NIR

En las láminas de SiAlON dopadas con Er, la región de interés de la transmisión fue primordialmente en el NIR debido a la emisión del Er. En el caso de las láminas de SiAlON dopadas con Eu el rango espectral de análisis principalmente se encuentra entre el UV-Vis, debido a que los bombeos suelen ser con fotones más energéticos, UV, y las emisiones esperadas están en el rango visible. En la figura 3.79(a) se muestran los espectros de transmisión de láminas de SiAlON dopadas con 40 pulsos de Eu entre capas. Las oscilaciones son debidas a la interferencia causada entre la superficie del substrato de sílice fundida y la lámina delgada de SiAlON, sólo se observó un ligero incremento del 5% entre el estado *AsGrown* y las subsecuentes recocidos, y los espectros no cambiaron. Se puede observar una considerable disminución de la transmisión en la región del UV debido a una fuerte absorción del SiAlON como se observó en la lámina de referencia sin dopado en la figura 3.65, y una excelente transmisión en gran parte de la región visible hasta un  $\approx 80\%$ .

También se llevaron a cabo medidas de reflectividad con el accesorio de esfera integradora del espectrofotómetro para las láminas en *AsGrown* y después del tratamiento a 700 °C que fueron depositadas sobre Si (100). En la figura 3.79(b) se puede observar que la reflectividad difusa se mantuvo por debajo de 7% salvo para la lámina con 40 pulsos de Eu que posterior al tratamiento térmico incrementó casi al 13%. Mientras que la reflectividad especular (figura 3.79(c)) se mantuvo con valores altos de hasta casi 60% y disminuye ligeramente en la lámina tratada y con mayor contenido de Eu. Esto último indica que las láminas tienen una excelente calidad óptica superficial, ya que la mayor parte de la luz que incidente se preserva sin dispersarse.

Finalmente, cuando se tiene en consideración que la luz incidente sobre una lámina puede: transmitirse, reflejarse o absorberse, y asumiendo el principio de conservación de energía se debería de cumplir que:  $T+R+A=1$ . De esta forma se puede estimar la absorción sufrida por

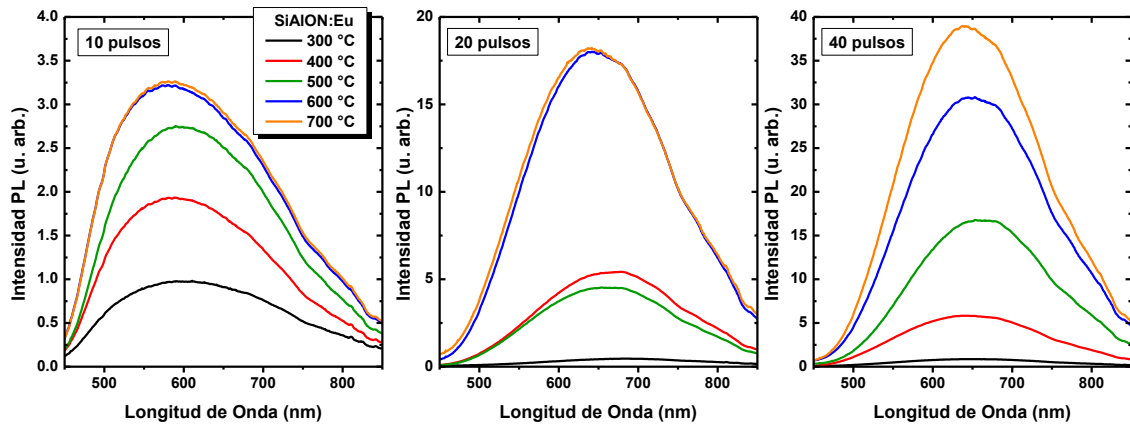
dicho material. En la figura 3.79(d) se muestra en el eje vertical izquierdo el cálculo para  $A$  y en el eje vertical derecho el espectro de transmisión y reflexión de la lámina delgada de SiAlON:Eu con 40 pulsos después del tratamiento a 700 °C, depositada sobre sílice fundida (para poder obtener tanto  $R_S$  como  $T$ ). Se puede ver que cuando se suman  $T$  y  $R$  las oscilaciones de las interferencias de las interfaces se complementan. Los resultados muestran que la absorción de las láminas es fundamentalmente en el UV. Esto es debido tanto a la absorción de la matriz como del  $\text{Eu}^{2+}$ , como se verá en los espectros de excitación PLE en la parte de fluorimetría.



**Figura 3.79.** (a) Transmitancia de las láminas de SiAlON:Eu con 40 pulsos, en *AsGrown* y después de 500 y 700 °C. Reflectividad (b) difusa y (c) especular, de las láminas a 10, 20 y 40 pulsos en *AsGrown* y 700 °C. (d)

### Fotoluminiscencia (PL)

Las láminas delgadas de SiAlON dopadas con Eu fueron analizadas mediante experimentos de fotoluminiscencia (PL), de la misma forma que para las láminas de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Eu}$  se utilizó el bombeo de  $\lambda_{\text{exc}} = 355\text{nm}$  para poder acceder al estado excitado del  $\text{Eu}^{2+}$  e inducir la transición del nivel multi-degenerado  $4f^65d^1 \rightarrow {}^8S_{7/2}$  al estado base. Los espectros en función del número de pulsos de Eu por capa y de la temperatura de recocido se muestran en la figura 3.80. Se pueden observar en todos los casos emisión tipo  $\text{Eu}^{2+}$  de banda ancha que abarca principalmente el rango visible, con una anchura media (FWHM) entre 210 y 270 nm. Es importante observar que esta anchura media es mayor que la que se observó para el caso de las láminas de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ , y dadas las extensas coberturas en el rango espectral visible se permite tener una mejor composición del color.



**Figura 3.80.** Espectros de PL para las láminas de SiAlON:Eu con 10, 20 y 40 pulsos de Eu por capa, a las diferentes temperaturas de recocido.

Estas medidas fueron llevadas a cabo mediante una CCD Hamamatsu y los espectros no están corregidos tomando en consideración la respuesta de sistema, la cual es para todo efecto una constante que compensa la distribución de la emisión para poder analizar la composición de color, CIE. Sin embargo, dado que las condiciones de adquisición fueron las mismas, de estos espectros se puede obtener una tendencia relativa en cuanto al efecto del contenido de Eu y la temperatura de tratamiento térmico sobre la fotoluminiscencia. Como se muestra en la figura 3.81, la emisión incrementó claramente a medida que se incorporó cada vez más Eu, y las emisiones más intensas se observaron después de los tratamientos a 600 y 700 °C. A pesar de que el contenido de Eu incrementó linealmente entre 10, 20 y 40 pulsos, el contenido atómico fue del 1.4, 2.8 y 5.6, respectivamente, la emisión incrementó en mayor medida en 5 y hasta 9 veces con respecto al menor dopado.

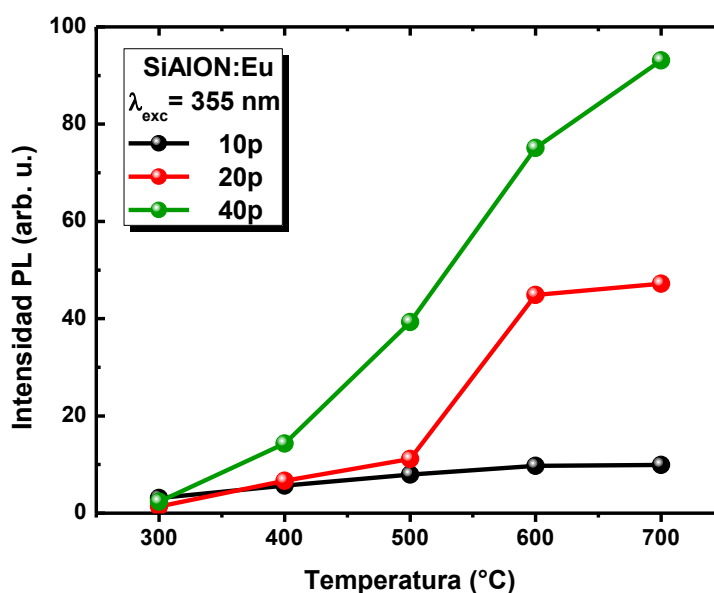
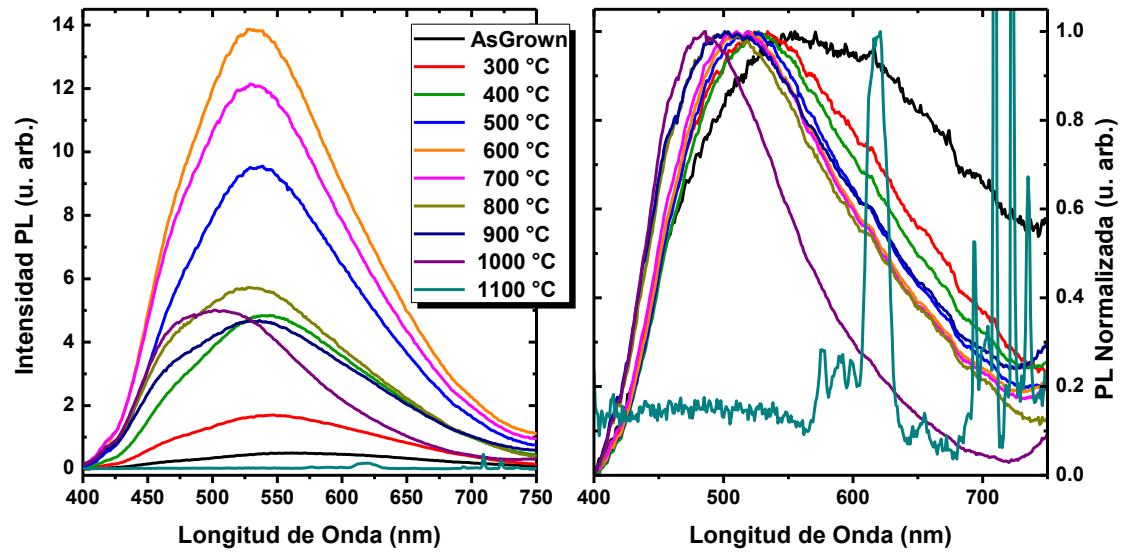


Figura 3.81. Evolución de la emisión de PL en función de la temperatura de recocido

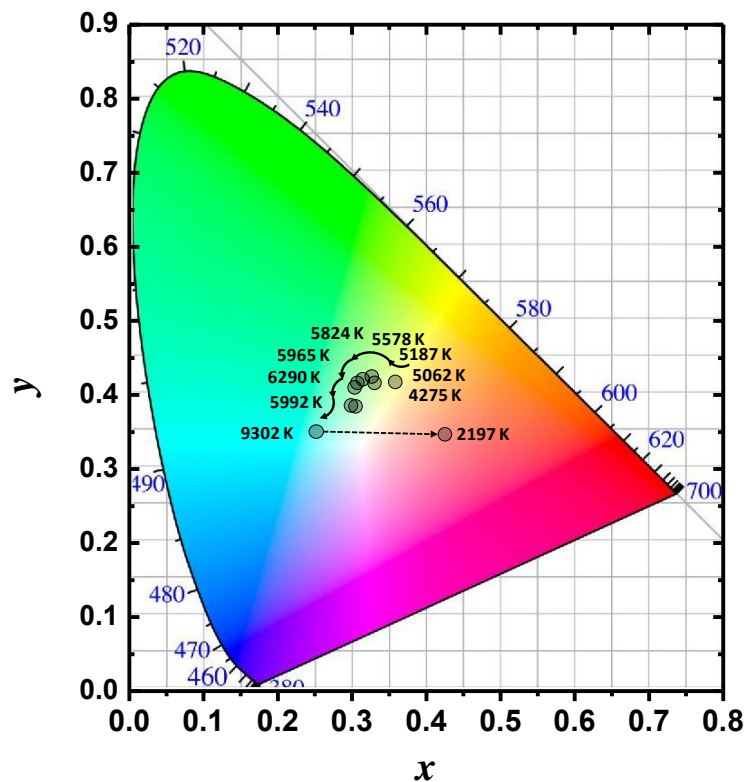
Para poder llevar a cabo el análisis cromático apropiado, fue necesario realizar las medidas de fotoluminiscencia mediante un sistema calibrado, en nuestro caso se utilizó el sistema compuesto por un monocromador acoplado al fotomultiplicador (PMT). Se analizó inicialmente la lámina de SiAlON:Eu con 10 pulsos a las distintas temperaturas de tratamiento térmico, la figura 3.82 muestra los espectros corregidos teniendo en cuenta la respuesta del sistema de adquisición y detección, y los espectros normalizados para poder visualizar de una manera más simple la forma de la emisión tipo  $\text{Eu}^{2+}$  desde la lámina *AsGrown* y pasando por los tratamientos térmicos desde 300 hasta 1000 °C y tipo  $\text{Eu}^{3+}$  para la lámina recocida a la temperatura más elevada, de 1100 °C.

Con los espectros una vez corregidos espectralmente se puede llevar a cabo el análisis cromático de la distribución de la emisión, en la figura 3.83 se presentan los resultados en el gráfico cromático CIE-1931 de la lámina de SiAlON:Eu con 10 pulsos a todas las temperaturas de recocido. La evolución se observó desde tonos amarillentos hacia verdosos y tendiendo hacia el cian para las emisiones tipo  $\text{Eu}^{2+}$ , y únicamente después del tratamiento a 1100 °C se detectó la emisión tipo  $\text{Eu}^{3+}$  usualmente encontrada durante la sobre-oxidación de láminas de  $\text{EuO}_x$ .



**Figura 3.82.** Espectros corregidos de PL para las láminas de SiAlON:Eu con 10 pulsos de Eu por capa, a las diferentes temperaturas de recocido.

El análisis CIE-1931 da una serie de coordenadas  $x$ - $y$  que pueden ser transformadas a una expresión de "correlación de temperatura de color" (*Correlated Color Temperature, CCT*) mediante la fórmula de McCamy,<sup>10</sup> que es una forma análoga para representar las emisiones en el rango espectral visible. En la figura 3.83 se indican en sentido anti-horario los CCTs calculados de las láminas de SiAlON:Eu con 10 pulsos que van desde 4275 hasta 9302 K, en la tabla 3.3 se resumen estos resultados.

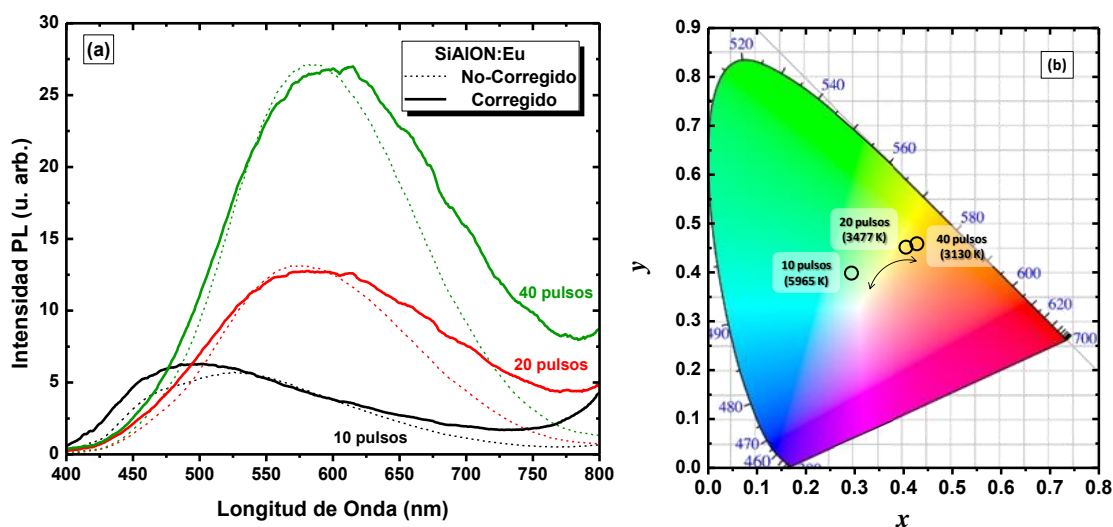


**Figura 3.83.** Distribución cromática de las coordenadas CIE y CCTs calculados mediante la fórmula de McCamy, de las láminas de SiAlON:Eu con 10 pulsos de Eu por capa de dopante.

Muestra	x	y	n	CCT
AsGrown	0.37930	0.41849	-0.203	4275
300 °C	0.34823	0.41854	-0.070	5062
400 °C	0.34406	0.42641	-0.050	5187
500 °C	0.33000	0.42291	0.008	5578
600 °C	0.32190	0.41792	0.044	5824
700 °C	0.31779	0.41094	0.063	5965
800 °C	0.31031	0.38874	0.107	6290
900 °C	0.31850	0.38787	0.067	5992
1000 °C	0.25799	0.35184	0.446	9302
1100 °C	0.45379	0.34823	-0.750	2197

**Tabla 3.3.**Coordenadas CIE y CCTs calculados mediante la fórmula de McCamy.

Finalmente se analizaron conjuntamente las láminas de SiAlON:Eu con 10, 20 y 40 pulsos de Eu después de los tratamientos a 700 °C. Los espectros adquiridos y corregidos se muestran en la figura 3.84(a), con la corrección se determinó la correcta distribución espectral de la emisión de fotoluminiscencia de las láminas en el rango visible. Se escogieron estas láminas ya que entre 600 y 700 °C la emisión de PL fue la más intensa y en todos los casos la emisión de tipo banda ancha del  $\text{Eu}^{2+}$  fue predominante. Las coordenadas CIE ubicaron a las emisiones con colores entre amarillentos y verdosos, figura 3.84(b), y las CCTs abarcando amplio rango desde 3130 hasta 5965 K, tabla 3.4.



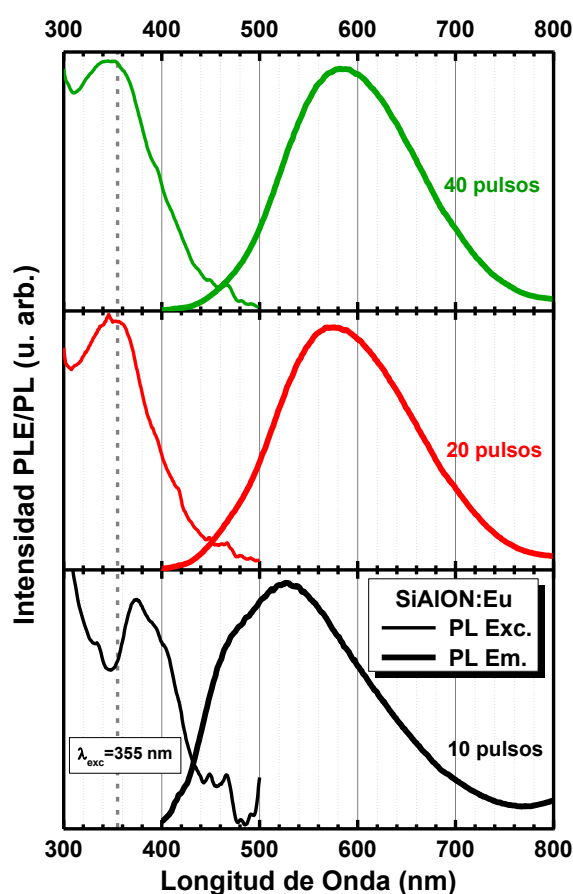
**Figura 3.84.** (a) Espectros adquiridos (No-Corregidos) y corregidos tomando en consideración la respuesta espectral del sistema. (b) Coordenadas CIE y CCTs calculados mediante la fórmula de McCamy.

Muestra	x	y	n	CCT
10 pulsos	0.31779	0.41094	0.063	5965
20 pulsos	0.432342	0.460523	-0.365	3477
40 pulsos	0.457822	0.466622	-0.448	3130

**Tabla 3.4.**Coordenadas CIE y CCTs calculados mediante la fórmula de McCamy, para las láminas de SiAlON:Eu después de los tratamientos térmicos de 700 °C.

Estas láminas delgadas de SiAlON:Eu con 10, 20 y 40 pulsos, posterior al tratamiento de 700 °C presentaron la mayor intensidad de PL, se analizaron mediante fluorimetría para tener indicios

de la excitación (PLE) apropiada de estas láminas. Los resultados se muestran en la figura 3.85 y están compuestos por la parte de excitación, cuando se monitoriza la longitud de onda del máximo de la emisión PL. El máximo de PLE, se obtuvo cuando se excitaron las láminas con el láser de 355 nm. En PL se observó un desplazamiento considerable hacia mayores longitudes de onda en función del contenido de Eu, así como una disminución en el FWHM de las bandas andas del  $\text{Eu}^{2+}$ . La PLE se compuso de una banda con una anchura media de 50 nm que corresponde a al nivel  $4f^65d^1$ , además se notaron ligeras variaciones en función del Eu hacia longitudes de onda más cortas, esto puede deberse a que el entorno químico de los iones activos de Eu dentro de la matriz de SiAlON sea distinto, como se vió por RBS, y de esta forma se vea afectado el acceso al nivel  $4f^65d^1$ .



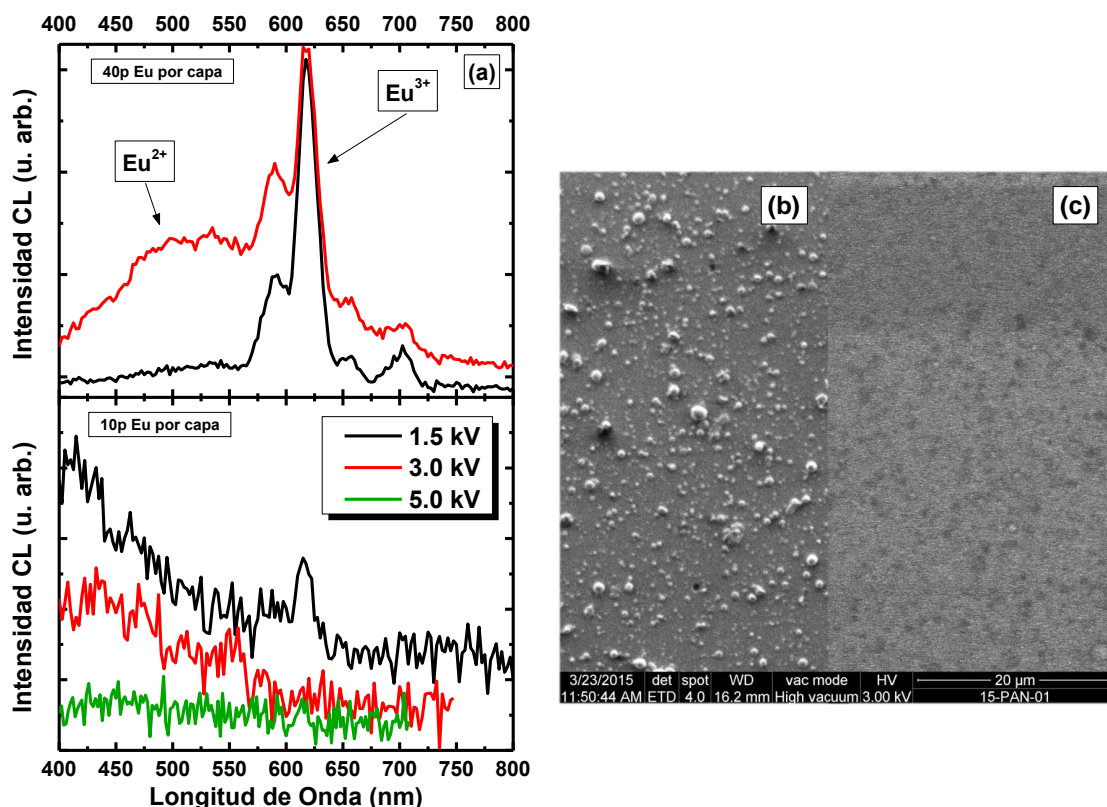
**Figura 3.85.** Espectros de fotoluminiscencia de excitación (PLE) y emisión (PL), de las láminas de SiAlON:Eu.

Los resultados fueron extremadamente satisfactorios, considerando que las medidas llevadas a cabo por el fluorímetro se suele estudiar muestras masivas como blancos, pastillas o cubetas con muestras líquidas, ya que se disponen de varios órdenes de magnitud más de posibles emisores, como en este caso pudieran ser iones activos de Eu.

## Catodoluminiscencia (CL)

Una de las finalidades más deseadas para los sistemas emisores de luz es poder integrarlos en dispositivos ya sean lumínicos por ejemplo: los conocidos como fósforos (*phosphors*), con transferencia de energía mediante fotones; o eléctricos, por ejemplo LEDs con transferencia de energía mediante electrones. Para estos últimos se puede llevar a cabo un estudio mediante catodoluminiscencia (CL), éste es un accesorio usualmente encontrado en los microscopios electrónicos de barrido (SEM), que a grandes rasgos utiliza los electrones del microscopio para excitar las láminas y analizar la energía dispersada en forma de luz mediante un fotomultiplicador (PMT) o un sensor óptico (CCD). La figura 3.86(a) compara los espectros de CL obtenidos para las láminas delgadas de SiAlON con Eu después del tratamiento a 700 °C. Para el caso del menor contenido de dopante (10 pulsos de Eu) sólo fue posible tener una pequeña traza de emisión tipo  $\text{Eu}^{3+}$  incluso empleando distintas energías de excitación; además apareció un fondo de emisión centrado por debajo de 400 nm posiblemente relacionado con la emisión de defectos, tales como vacantes de oxígeno. La situación fue ligeramente distinta para la lámina con el mayor contenido de Eu (40 pulsos). Aunque se siguió observando la emisión debida al  $\text{Eu}^{3+}$ , cuando se incrementó ligeramente el voltaje emergió la emisión característica del  $\text{Eu}^{2+}$ . Este resultado puede deberse a que a menores voltajes de aceleración de los electrones, se tenga mayor sensibilidad superficial que usualmente suele estar sobre-oxidada, tal y como se vió en los resultados de XPS, y que se asocia con emisiones tipo  $\text{Eu}^{3+}$  y en cuanto se incrementó la energía de los electrones se tuvo suficiente sensibilidad para poder inducir la luminiscencia del  $\text{Eu}^{2+}$ , situado hacia el interior de la lámina. Cuando se hace un análisis comparativo de los resultados de PL y CL para las mismas láminas, parece llegarse a la conclusión de que la excitación del  $\text{Eu}^{3+}$  mediante bombardeo de electrones es claramente más eficiente, comparada con la excitación del  $\text{Eu}^{2+}$ , ya que a pesar de que en las láminas la concentración de iones de  $\text{Eu}^{3+}$  es muy baja, fuimos capaces de observar su emisión por CL con claridad. La figura 3.86(b) es una micrografía de la región estudiada producida por el detector de electrones secundarios, se pueden observar algunas partículas de tamaños micrométricos que pueden deberse a la transferencia de material no fundido del blanco al sustrato durante el proceso de ablación, *splashing*. Complementariamente la figura 3.86(c) muestra la imagen de CL producida por la luminiscencia de la lámina cuando se observa una longitud de onda específica,  $\lambda = 560 \text{ nm}$ , en donde los pixeles blancos corresponden a luminiscencia y los negros a la ausencia de ésta, produciendo últimamente un mapa de luminiscencia. Se puede determinar de una manera directa que las partículas del *splashing* no contribuyen a la emisión de la lámina y son los espacios oscuros en la lámina que se observan en la imagen de CL.

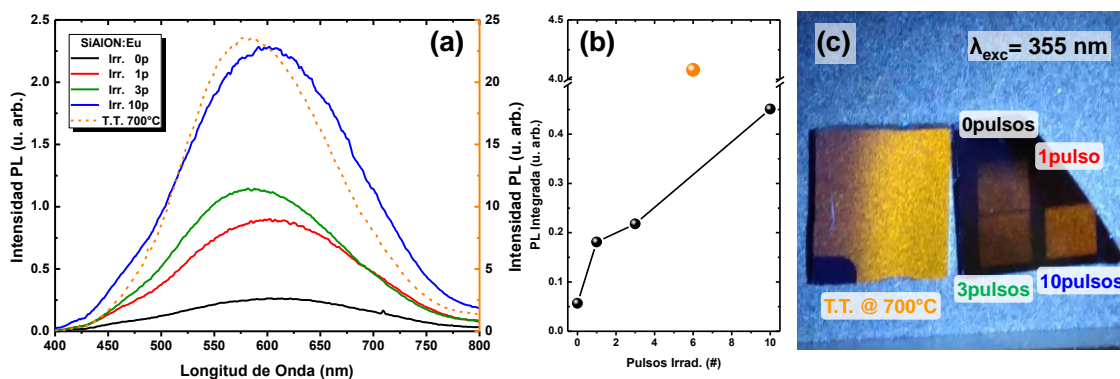




**Figura 3.86.** (a) Espectros de CL para dos láminas de SiAlON con 10 y 40 pulsos de Eu por capa, (b) Micrografía SEM de electrones secundarios y (c) Imagen CL cuando se observa la luminiscencia detectable en  $\lambda = 560$  nm, de la lámina con 40 pulsos de Eu.

### Tratamientos térmicos inducidos por láser (*Laser Annealing*)

Este tratamiento post-depósito se exploró tentativamente pero con resultados sorprendentes, por lo que hemos decidido incluir en esta tesis los resultados preliminares. Primeramente esta técnica es interesante por su relativa simpleza siendo un tipo tratamiento de activación de luminiscencia esencialmente instantáneo, contrastado con los clásicos tratamientos térmicos en hornos de recocido que pueden llevar horas o días. Aunque por supuesto implica un diseño óptico previo bastante complejo y su viabilidad está limitada a las propiedades ópticas de las láminas irradiadas y la longitud de onda del láser de irradiación.



**Figura 3.87.** (a) Espectros de PL, (b) PL integrada y (c) fotografía de las láminas excitadas por dispersión del haz láser de excitación, de las irradiaciones por *laser annealing* y comparadas con uno de los tratamientos térmicos clásicos a 700 °C.

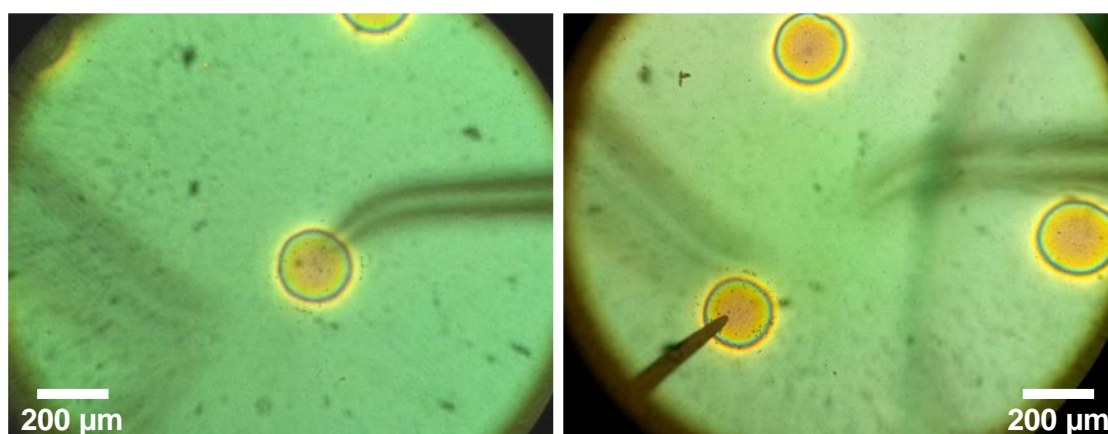


Se llevaron a cabo 3 irradiaciones, variando el número de pulsos (de 1 a 10) sobre láminas *AsGrown* de SiAlON:Eu, que ya ha probado ser un fósforo excepcional para la emisión de luz blanca, los resultados se presentan en la figura 3.87. Se puede ver en la figura 3.87(a) que los espectros de PL son de tipo de banda ancha similares a los observados previamente después de los tratamientos térmicos convencionales en hornos de recocido, y que la PL incrementó con la cantidad de pulsos de irradiación aplicados, figura 3.87(b). Si se hace la comparación de la PL en particular, con un tratamiento térmico de horno a 700 °C la PL es 10 veces más intensa, pero teniendo en cuenta que el tratamiento en horno llevó varios días en realizarse mientras que las irradiaciones llevan segundos. La imagen de la figura 3.87(c) se obtuvo cuando hace dispersar al haz de excitación en una gran área que abarque ambas láminas, se pueden comparar a simple vista las diferencias en intensidad de luminiscencia entre el tratamiento térmico y las irradiaciones. Estos resultados abren las posibilidades de tratamientos post-depósito mucho más rápidos e inclusive teniendo en consideración la integración de técnicas de procesamiento por láser. Por ello se sugiere que es importante seguir en esta línea para intentar optimizar las condiciones del *laser annealing* variando los parámetros experimentales como: la energía de irradiación, número de pulsos, etc.

### Memristencia SiAlON:Eu

Finalmente, un último esfuerzo en dirección a la obtención de un dispositivo luminiscente integrado, se estableció una colaboración con el grupo del Dr. Blas Garrido y del entonces estudiante de doctorado Joan M. Ramírez del Grupo de Optoelectrónica, MIND-IN2UB, del Departamento de Electrónica de la Universidad de Barcelona, para llevar a cabo medidas de electro-luminiscencia (EL).

Primeramente las láminas fueron depositadas sobre sustratos de silicio especiales, dopados tipo-p de alta conductividad; posteriormente le fueron depositados contactos de un óxido transparente conductor en base a óxido de indio-estaño (*indiumtin oxide*, ITO), algunos ejemplos de estos contactos superficiales se muestran en la figura 3.88, la parte posterior del sustrato se recubrió con aluminio para garantizar un total contacto.

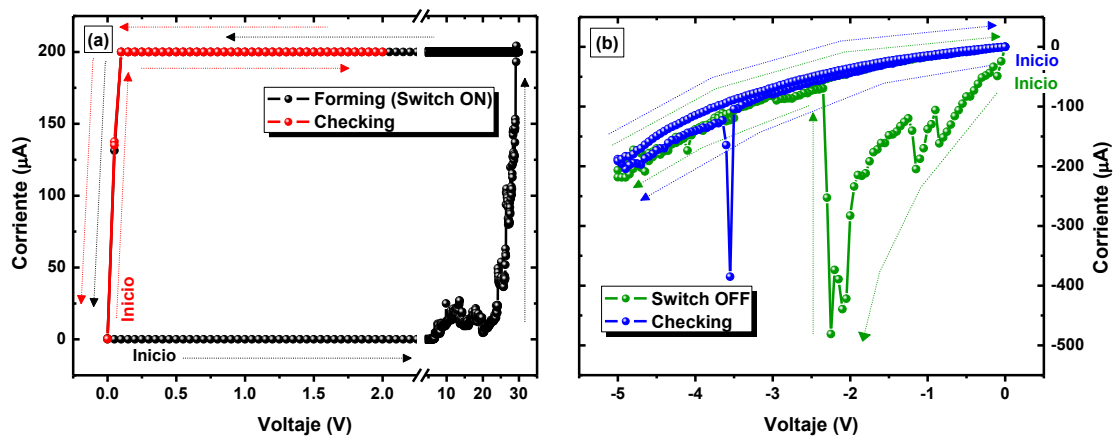


**Figura 3.88.** Ejemplos de los contactos de ITO y las puntas de contacto del equipo de medición.

Las medidas de EL se llevaron a cabo en 2 fases: una de caracterización eléctrica y otra de caracterización óptica. La primera consistió en determinar las curvas de corriente-voltaje (I-V), registrando la corriente que circula a través de los dispositivos mientras se varía el voltaje. La segunda, una vez identificadas las condiciones eléctricas idóneas se registró la emisión de las

láminas mediante un fotomultiplicador (PMT) a una longitud de onda específica y finalmente mediante una cámara CCD para resolver la emisión espectralmente. Idealmente se busca obtener un estado de resistividad que permita inyectar suficientes portadores de carga al material activo para poder transferir su energía a los iones de Eu con la finalidad de alcanzar la transición del nivel  $4f^65d^1$ , teniendo en cuenta que las situaciones extremas de alta o baja conductividad evitarían la interacción con los iones de Eu y no se produciría la luminiscencia.

Para las medidas eléctricas (I-V) se limitó la corriente a 200  $\mu\text{A}$  con el fin de proteger la electrónica de medición y tratar de evitar daño irreversible a los dispositivos. En primera aproximación al aplicar un voltaje positivo se observó un comportamiento con dos estados distintivos uno de alta y otro de baja resistencia eléctrica, figura 3.89, pero al cambiar de polarización en el voltaje inicialmente se observó el estado de baja resistencia seguida de una segunda transición al estado inicial de alta resistencia.



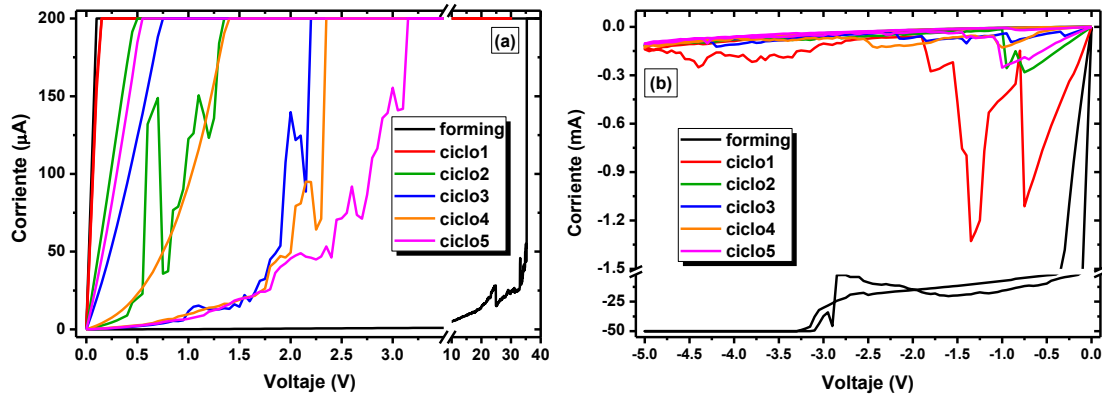
**Figura 3.89.** (a) *Forming* (switch-ON) y la verificación (*checking*) en voltaje positivo. (b) *Switch-OFF* y *checking* en voltaje negativo.

Este fenómeno se identificó como "memristencia" que se define como la memoria de estados resistivos.<sup>11,12</sup> Por ello, se establecieron 4 etapas durante las medidas de las curvas I-V:

- *Forming* (primer *switch-ON*). Al aplicar inicialmente un voltaje positivo se observa el estado de alta resistencia y los valores de corriente son bajos, en algún valor de V ocurre la transición al estado de baja resistencia (*forming*) y los valores de la corriente son considerablemente más altos llegando al límite establecido durante la medición (200  $\mu\text{A}$ ), figura 3.89(a).
- *Checking*. Se confirma el estado de resistencia aplicando un voltaje positivo y los valores son similares a la etapa final del *forming* tanto en la ida y regreso, figura 3.89(a).
- *Switch-OFF*. Al aplicar pequeños valores de voltaje negativo la pendiente de la corriente coincide con la del *switch-ON* y la corriente aumenta rápidamente, posteriormente ocurre un decremento abrupto en la corriente y se produce una transición al estado de alta resistencia (*switch-OFF*), figura 3.89(b).
- *Checking*. Nuevamente se confirma el estado de resistencia aplicando un voltaje negativo y los valores son similares a la etapa final del *switch-OFF* tanto en la ida como en el regreso, figura 3.89(b).

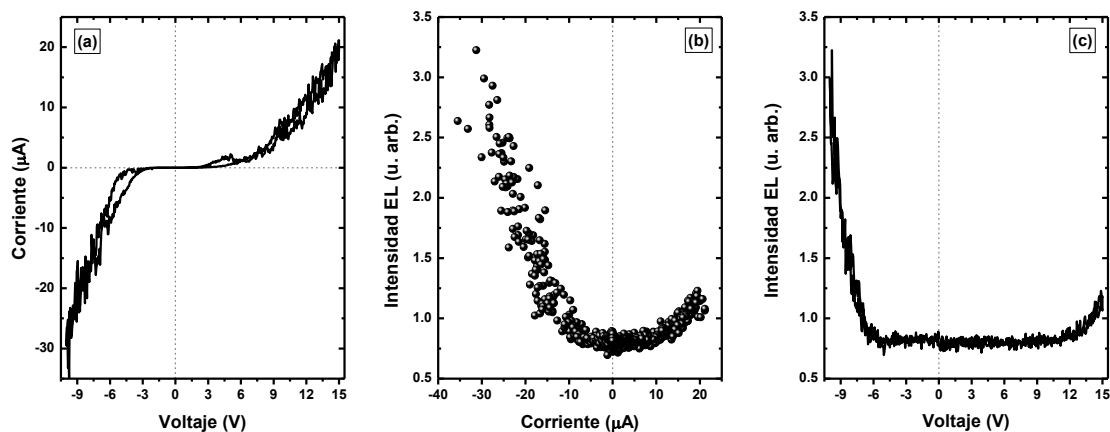
El *forming* inicial suele ocurrir a voltajes superiores a 30 V, figura 3.89(a), los consecutivos *switch-ON* oscilan desde 5 hasta 20 V, figura 3.90(a), los ciclos se pueden repetir un gran

número de veces hasta que por algún motivo exista alguna ruptura superficial del dispositivo o de la zona de contacto del electrodo, limitando siempre en todos los casos a  $200\ \mu\text{A}$ . El *switch-OFF* casi siempre suele ocurrir a voltajes muy bajos y se identifica por un cambio abrupto en la corriente y la variación puede ir en torno a los mA, figura 3.90(b).



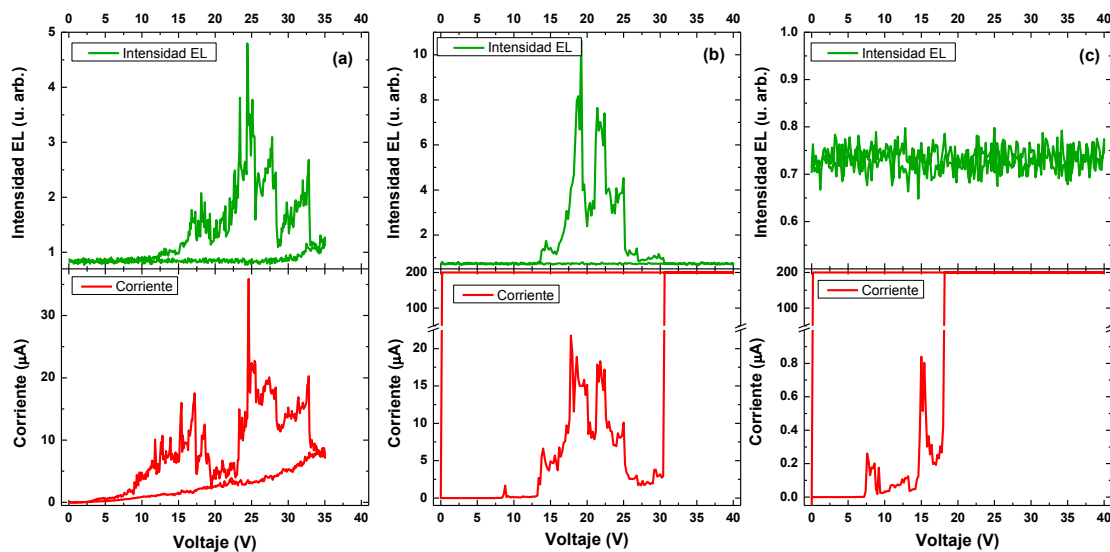
**Figura 3.90.** Comprobación de la reproducibilidad del estado memristivo durante el (a) *switch ON* en voltaje positivo y el (b) *switch OFF* en voltaje negativo.

A pesar de tener estos cambios abruptos en los valores de corriente en función del voltaje aplicado, se pudieron monitorizar las propiedades electro- y luminiscentes (EL), éstas fueron adquiridas simultáneamente: la corriente que se induce a través del dispositivo y la electroluminiscencia inducida detectada por un fotomultiplicador, ambas al variar el voltaje. En la figura 3.91(a) se puede observar una típica curva I-V cumpliendo el ciclo completo en el estado de alta resistencia para ambas polarizaciones de voltaje (no se alcanzan los límites establecidos de corriente). Las figuras 3.91(b) y (c) muestran la emisión de electroluminiscencia detectada por el fotomultiplicador (PMT) en función de la corriente inducida o el voltaje aplicado, respectivamente.



**Figura 3.91.** (a) Curva I-V en polarizaciones positivas y negativas. (b) EL en función de la corriente inducida. (c) EL en función del voltaje aplicado en ambas polarizaciones.

El fenómeno de memristencia ocurre mediante la formación de filamentos microscópicos de conducción, que pueden ser mediante la formación de óxidos, desplazamiento de vacancias o portadores de carga, o varios de éstos simultáneamente. El hecho de que en voltajes negativos (inyección de huecos) las corrientes suelen incrementar considerablemente, con respecto a voltajes positivos (inyección de electrones), no favorece al fenómeno de memristencia ya que las densidades de corriente son más altas y la ruptura eléctrica de los dispositivos es más probable. Es importante destacar el hecho de que la luminiscencia únicamente ocurre en los estados de alta resistencia, en la figura 3.92 se muestra una secuencia de este comportamiento: (a) en el estado inicial el dispositivo se encuentra con alta resistencia y al incrementar el voltaje se detecta EL, pero no se logra alcanzar el estado conductivo; (b) al repetir el ciclo, a bajos voltajes se sigue teniendo el estado de alta resistividad y se detecta también EL, pero al cambiar al estado conductivo se desactiva la EL; (c) finalmente se vuelve a repetir el ciclo, se alcanza el límite establecido de corriente (200  $\mu\text{A}$ ) y no se registra EL. Lo anterior quiere decir que, la EL únicamente se registra en el *pre-forming* cuando no se ha alcanzado el *switch-ON* y se preserva el estado de alta resistividad, una vez que se induce el cambio al estado de alta conductividad la probabilidad de poder transferir energía de los portadores de carga a los iones de Eu es menor, y no se observa EL.



**Figura 3.92.** Corriente y EL en función del voltaje, en los estados: (a) *Pre-forming*, (b) *forming* y (c) *checking*.

Por último, y una vez que se identificaron los parámetros experimentales para obtener EL sin llegar al punto del *switch-ON*, se fijan los valores de voltaje y corriente mientras se utiliza el sistema de detección compuesto por un espectrómetro y una cámara CCD, para poder resolver espectralmente las emisiones EL inducidas en el rango visible. La figura 3.93 muestra uno de los espectros adquiridos durante la EL; así mismo, se incluyó la señal del fondo o *background* para discernir entre la sensibilidad del sistema de detección y la emisión de las láminas. Se puede observar que la emisión centrada en torno a 675 nm no corresponde completamente con la emisión tipo  $\text{Eu}^{2+}$ , que se observó mediante excitación con luz (PL). Hay que tener en consideración que esta emisión fue muy poco intensa y por ello se tuvieron que abrir al

máximo las rendijas en el espectrómetro, en cualquier caso se observa que la emisión se distingue claramente de la del fondo (background) del sistema.

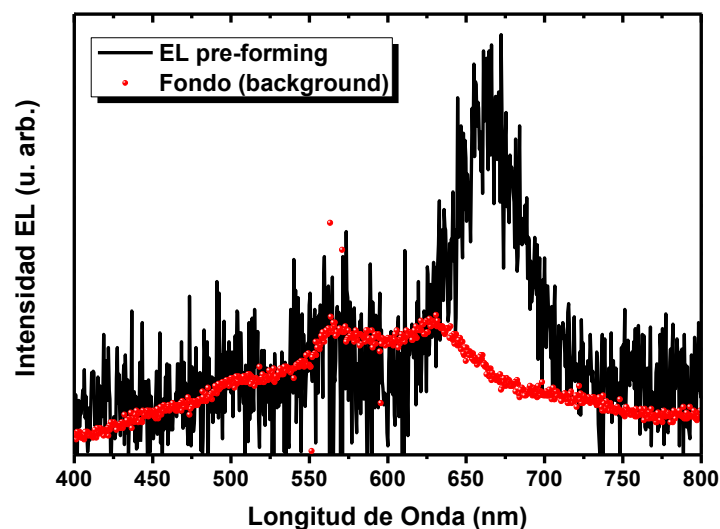


Figura 3.93. Espectro de emisión EL en el rango visible.

La naturaleza de esta emisión sigue siendo un tema de investigación actual por el grupo GPL del IO-CSIC y en colaboración con el Dr. Blas Garrido del Grupo de Optoelectrónica, MIND-IN2UB, del Departamento de Electrónica de la Universidad de Barcelona. En la siguiente sección se describirán las últimas láminas fabricadas durante este trabajo con el fin de alterar la composición de la matriz de SiAlON y con ello posiblemente mejorar las propiedades electroluminiscentes de SiAlON:Eu.

#### 3.4.4. SiAlON co- dopados con Si, Al

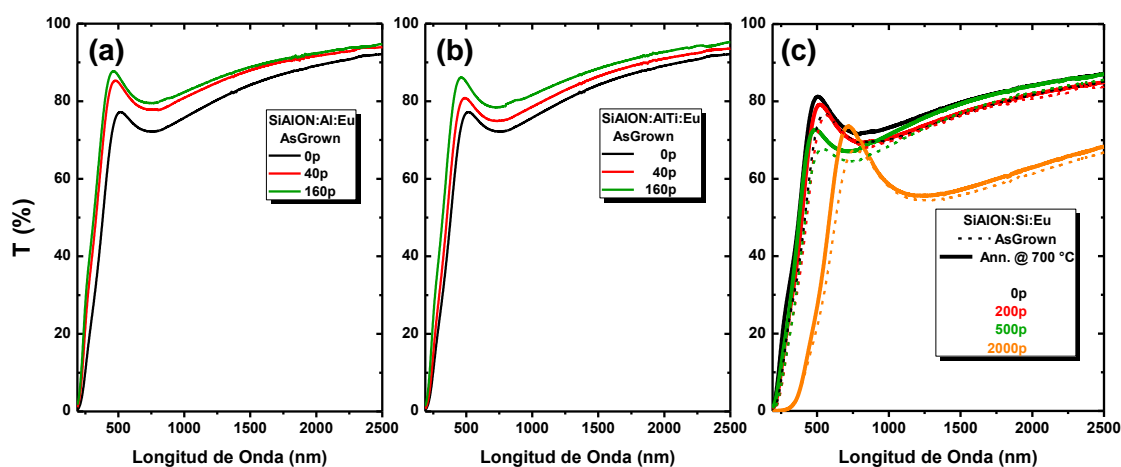
En vista de la posibilidad de modificación de la matriz de SiAlON y su efecto en la luminiscencia NIR del Er,<sup>2</sup> los estupendos resultados de fotoluminiscencia en el visible de las láminas de SiAlON:Eu<sup>13</sup> y los alentadores estudios de electroluminiscencia, resulta de extrema importancia explorar el co-dopado de la matriz de SiAlON con el fin de alterar su composición y estudiar su efecto en las propiedades ópticas y rendimiento luminiscente.

En esta línea se diseñaron depósitos de láminas basadas en el sistema SiAlON:Eu con co-dopantes de Si y Al, de igual manera el parámetro de control del co-dopado es la cantidad de pulsos de ablación sobre dichos blancos, en la tabla 3.5 se resumen los parámetros variados y los que se mantuvieron constantes. El blanco de Si utilizado fue un blanco policristalino comercial de 99.999%, el de Al metálico de 99.9% y el blanco "Al:Ti" es una aleación que se utilizó por el Dr. J. Gonzalo del grupo GPL anteriormente para formar láminas delgadas de Ti:Zafiro (Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),<sup>14, 15</sup> pero resultó de nuestro interés como material para variar la composición del SiAlON.

Matriz	Co-Dopante	Pulsos	Separación Matriz	# Capas	Espesor
SiAlON	Al+Eu	0/40	2.5 nm	60	~150 nm
SiAlON	Al+Eu	40/40	2.5 nm	60	~150 nm
SiAlON	Al+Eu	160/40	2.5 nm	60	~150 nm
SiAlON	(Al:Ti)+Eu	0/40	2.5 nm	60	~150 nm
SiAlON	(Al:Ti)+Eu	40/40	2.5 nm	60	~150 nm
SiAlON	(Al:Ti)+Eu	160/40	2.5 nm	60	~150 nm
SiAlON	Si+Eu	0/40	2.5 nm	60	~150 nm
SiAlON	Si+Eu	200/40	2.5 nm	60	~150 nm
SiAlON	Si+Eu	500/40	2.5 nm	60	~150 nm
SiAlON	Si+Eu	2000/40	2.5 nm	60	~150 nm

**Tabla 3.5.** Parámetros experimentales para el depósito de las láminas SiAlON:Al/Si:Eu

Inicialmente se estudiaron los cambios en las propiedades ópticas de transmisión, figura 3.94, ya que son una inmediata evidencia de la alteración de la matriz de SiAlON mediante alguna incorporación de agregados. Para los co-dopados de Al y Al:Ti, figuras 3.94(a) y (b) respectivamente, los cambios con respecto a las láminas sin co-dopante fueron mínimos pudiéndose observar una buena transparencia en todo el rango de análisis, aún después de los tratamientos térmicos, indicando que seguimos muy por debajo de algún punto de saturación al incorporar estos materiales. Sin embargo, para el co-dopado con Si, figura 3.94(c), las absorciones fueron mucho más notorias, abarcando gran parte de los rangos estudiados y para mayores concentraciones de co-dopante inclusive indicando un posible punto de sobre-saturación. Como se puede observar en la figura 3.94(c), las láminas fueron sometidas a tratamientos térmicos y los valores de las transmitancias se mantuvieron similares sin cambios considerables, aún hasta 700 °C.



**Figura 3.94.** Espectros de transmitancia de las láminas de SiAlON:Eu co-dopadas con NPs de (a) Al, (b) Al:Ti, (c) Si.

Finalmente, se llevaron a cabo medidas de fotoluminiscencia con excitación a  $\lambda_{exc}=355$  nm. Las emisiones observadas en su mayoría corresponden a luz blanca compuesta por bandas anchas que abarcan todo el visible, característico de las emisiones del  $\text{Eu}^{2+}$ , salvo en los co-dopados con Si que se notó un pico entorno a  $\approx 615\text{-}620$  nm que podría estar asociado con la emisión del  $\text{Eu}^{3+}$ , como se puede observar en la figura 3.95. En cuanto a la evolución de la intensidad de emisión en función de la cantidad de co-dopante y temperatura de tratamiento térmico, se puede ver que en las láminas con Al figuras 3.95(a)-(b), se producen incrementos de la PL en factores de 1 y 2, para las muestras con 40 y 160 pulsos con respecto a la muestra sin co-dopante; en las láminas con Al:Ti figuras 3.95(c)-(d), se producen incrementos de la PL en factores de 0.4 y 1.4, para las muestras con 40 y 160 pulsos con respecto a la muestra sin co-dopante; sin embargo, en las láminas con Si figuras 3.95(e)-(f), la PL disminuye drásticamente a medida que se emplean más pulsos con respecto a la muestra sin co-dopante.

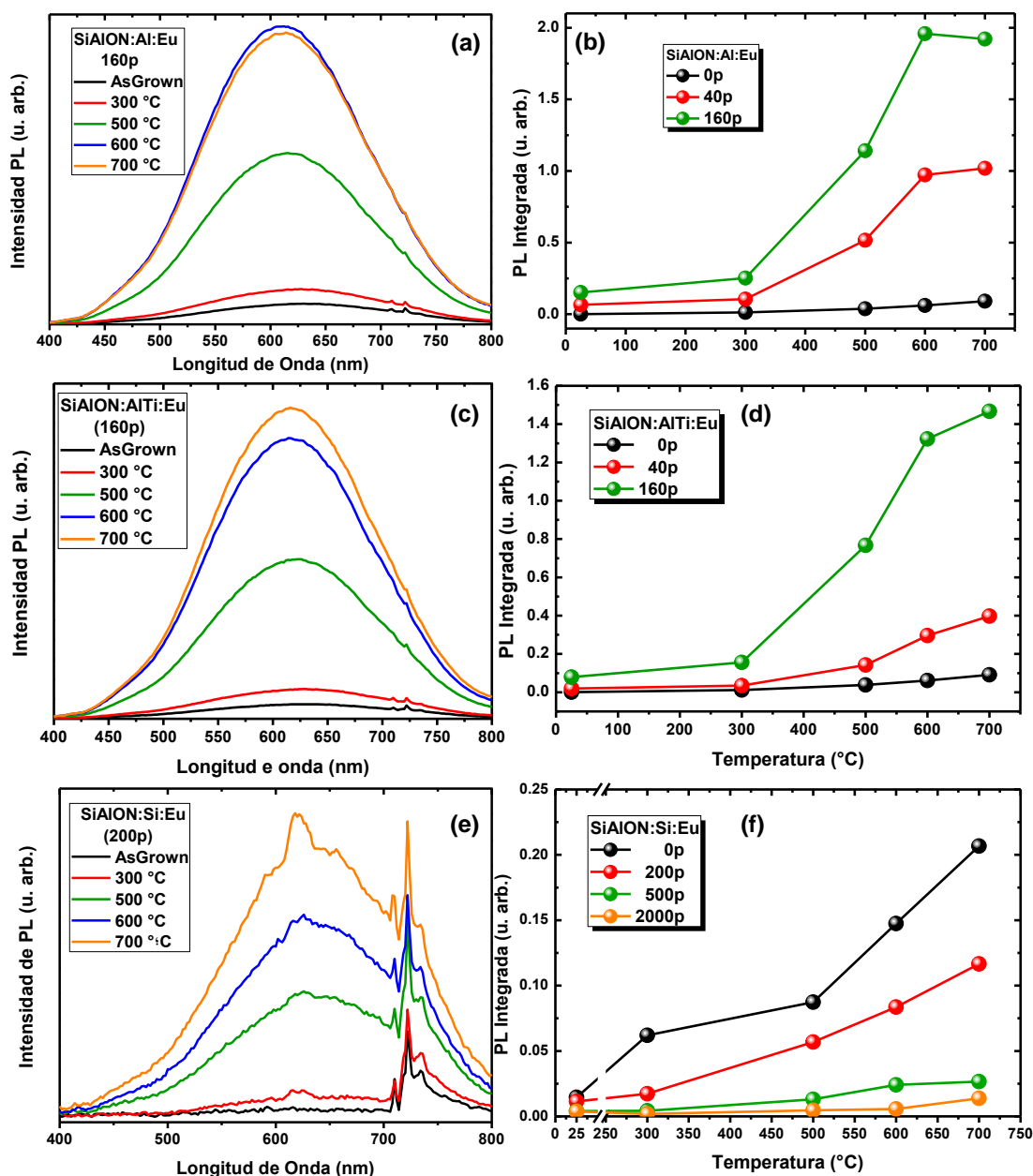


Figura 3.95. Espectros de PL de las láminas de SiAlON:Eu co-dopadas con NPs de (a) Al, (b) Al:Ti, (c) Si.

Los resultados parecieran ser alentadores para los co-dopados con Al y Al:Ti y contraproducentes para los co-dopados con Si. Sin embargo, el comportamiento de luminiscencia de las láminas por EL puede ser muy distinto al de la PL, debido a que los mecanismos de transferencia de energía para inducir la luminiscencia son muy distintos.<sup>16</sup> Actualmente estas muestras están siendo estudiadas en colaboración con el Dr. Blas Garrido del Grupo de Optoelectrónica, MIND-IN2UB, del Departamento de Electrónica de la Universidad de Barcelona.

## Referencias

- <sup>1</sup> International Syalons (Newcastle), Syalon 101 – An Advanced Silicon Nitride Ceramic, 2017, Abril, <http://www.syalons.com/advanced-ceramic-materials/silicon-nitride-and-sialon-ceramics/syalon-101/>
- <sup>2</sup> I. Camps, J.M. Ramírez, A. Mariscal, R. Serna, B. Garrido, M. Perálvarez, J. Carreras, N.P. Barradas, L.C. Alves, E. Alves, “Optical performance of thin films produced by the pulsed laser deposition of SiAlON and Er targets”, *Applied Surface Science*, **336** (2015) 274.
- <sup>3</sup> C.N. Afonso, J. Gonzalo, R. Serna, J. Solís, Pulsed laser deposition for functional optical films, in: C. Phipps (Ed.), *Laser Ablation and its Applications*, Springer, USA, 2007, pp. 315–338 (Capítulo 13).
- <sup>4</sup> J. Schou, “Physical aspects of the pulsed laser deposition technique: The stoichiometric transfer of material from target to film”, *Applied Surface Science*, **255** (2009) 5191.
- <sup>5</sup> Q. Zhang, X. Liu, Y. Qiao, B. Qian, G. Dong, J. Ruan, Q. Zhou, J. Qiu, D. Chen, “Reduction of Eu<sup>3+</sup> to Eu<sup>2+</sup> in Eu-doped high silica glass prepared in air atmosphere”, *Optical Materials*, **32** (2010) 427.
- <sup>6</sup> Y. Yang, Y. Li, L. Jin, X. Ma, D. Yang, “Light-emitting devices based on erbium-doped TiO<sub>2</sub>/p<sup>+</sup>-Si heterostructures: Engineering of electroluminescence via aluminum co-doping”, *Applied Physics Letters*, **102** (2013) 021108.
- <sup>7</sup> L. Feng, Z. Liu, “Characteristics of silicon dioxide films prepared on sapphire”, *Materials Science and Engineering B*, **122** (2005) 7.
- <sup>8</sup> S. Núñez-Sánchez, R. Serna, J. García López, A.K. Petford-Long, M. Tanase, B. Kabius, “Tuning the Er<sup>3+</sup> sensitization by Si nanoparticles in nanostructured as-grown Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films”, *Journal of Applied Physics*, **105** (2009) 013118.
- <sup>9</sup> V.M. Bermudez, F.K. Perkins, “Preparation and properties of clean Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> surfaces”, *Applied Surface Science*, **235** (2004) 406.
- <sup>10</sup> C.S. McCamy, “Correlated color temperature as an explicit function of chromaticity coordinates”, *Color Res. Appl.*, **17** (1992) 142.
- <sup>11</sup> A. Mehonic, S. Cueff, M. Wojdak, S. Hudziak, O. Jambois, C. Labbé, B. Garrido, R. Rizk, A.J. Kenyon, “Resistive switching in silicon suboxide films”, *Journal of Applied Physics*, **111**(7) (2012) 074507.
- <sup>12</sup> Mehonic, A., & Kenyon, A. J. (2015). Resistive Switching in Oxides. In J. Jupille & G. Thornton (Eds.), *Defects at Oxide Surfaces* (pp. 401–428). Cham: Springer International Publishing. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-14367-5\\_13](https://doi.org/10.1007/978-3-319-14367-5_13)
- <sup>13</sup> I. Camps, A. Mariscal, R. Serna, “Preparation and broadband white emission of Eu-doped thin films based on SiAlON”, *J. Lumin.* (2016), <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.10.040>.
- <sup>14</sup> P.E. Dyer, J. Gonzalo, P.H. Key, D. Sands, M.J.J. Schmidt, “Studies of target materials and wavelength for laser ablation-deposition of Ti:Sapphire”, *Applied Surface Science*, **109-110** (1997) 654.
- <sup>15</sup> J. Gonzalo, P.H. Key, M.J.J. Schmidt, “Growth of Ti:Sapphire thin films by pulsed laser deposition”, *Laser Physics*, **8**(1) (1998) 265.
- <sup>16</sup> Joan Manel Ramírez (2015) “Rare Earth-Doped Silicon-Based Light Emitting Devices: Towards new Integrated Photonic Building Blocks”, Tesis de Doctorado, Universidad de Barcelona, Barcelona, España.



## **4. Conclusiones**

Así como se estableció en el objetivo principal, se estudiaron las propiedades luminiscentes de estructuras basadas en xerogeles de  $\text{TiO}_2$  dopados con Er y Eu; y se diseñaron y fabricaron exitosamente nanoestructuras en forma de láminas delgadas de sistemas luminiscentes basados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y SiAlON dopados con tierras raras (Eu, Tb, Tm, Er) como fósforos emisores en el visible e infrarrojo cercano.

Como se demostró en la Parte I de los resultados, la luminiscencia del  $\text{Er}^{3+}$  tanto en el Vis como en el NIR del dopado de xerogeles de  $\text{TiO}_2$  permite llevar a cabo un sensado óptico de la transición de fase anatasa-rutilo e inclusive evidenciar con extrema sensibilidad la formación del compuesto pirocloro, combinando con las técnicas clásicas como espectroscopía Raman o XRD se amplía el conocimiento de esta transición. También se mostró la viabilidad de la funcionalización de los soles de  $\text{TiO}_2$  dopados con Eu, mediante la técnica láser MAPLE para producir láminas delgadas, uniformes y con excelente rendimiento óptico de luminiscencia

Como conclusión general de la Parte II de los resultados se concluye que la técnica de ablación láser con depósito alternado es muy adecuada para el diseño de nanoestructuras fotoactivas multi-componentes, ya que permite realizar el control independiente de la concentración y distribución de los distintos elementos. Como resultado concreto se mostró el diseño y la fabricación de láminas de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Eu}$  con distintas concentraciones. Los resultados muestran la posibilidad de influir en el estado de oxidación del Eu para poder obtener emisión de tipo luz-blanca de banda ancha y el punto de saturación de la concentración volumétrica del Eu para obtener luz-roja de picos discretos. Así mismo, se diseñaron y depositaron láminas delgadas de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Eu:Tb:Tm}$  con objeto de obtener emisión de luz-blanca tipo RGB con la posibilidad de ajustar la cromaticidad de esta emisión, en función de la concentración independiente de los dopantes de tierra rara. Más allá se diseñaron sistemas complejos de multicapas de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Si}_3\text{N}_4\text{:Eu}$  como primera aproximación hacia la fabricación de un fósforo luminiscente basado en oxi-nitruro. Una vez demostrada la emisión de los dopantes incluidos en matrices de nitruro, se diseñaron y depositaron láminas de multicapas de oxi-nitruro para mejorar su emisión. El material seleccionado fue un SiAlON dopado con Er y Eu para aplicaciones en luminiscencia en los rangos espectrales del infrarrojo cercano (NIR) y del visible (Vis). Se encontró que la composición de las láminas, producidas por PLD a partir de blancos multi-componentes, se puede variar mediante la fluencia de ablación y esto tiene un claro efecto sobre el espectro de luminiscencia NIR del Er. Además, se probó que el SiAlON es un excelente candidato como la matriz de fósforos emisores de luz-blanca cuando se dopa con Eu, y que la composición cromática puede ser alterada en función de la concentración del dopante. Finalmente se ha mostrado en resultados preliminares, que este SiAlON se comporta como un material memristivo, y aunque dopado con Eu se ha observado emisión luminiscente se necesita de más investigación para determinar su origen

## **5. Contribución Científica**

## Congresos

- MRS Spring Meeting, 2013, San Francisco, California, EEUU. Presentación: *Oral*. **“Er-doped TiO<sub>2</sub> Nanostructured Materials for Photonic Applications”**, Iván Camps, Johann Toudert, Mario Borlaf, Maria T. Colomer, Rodrigo Moreno, Alicia de Andres, Rosalia Serna.
- MRS Spring Meeting, 2013, San Francisco, California, EEUU. Presentación: *Póster*. **“Functionalized Er-doped TiO<sub>2</sub> Nanoparticulate Xerogels for Photonic Applications”**, Iván Camps, Johann Toudert, Mario Borlaf, María T. Colomer, Rodrigo Moreno, Alicia de Andrés, Rosalia Serna.
- MRS Spring Meeting, 2013, San Francisco, California, EEUU. Presentación: *Póster*. **“Sensitization of Er<sup>3+</sup> ions through contact coupling by Ge nanostructures produced by pulsed laser deposition”**, J. Martín-Sánchez, R. Serna, I. Camps and J. Toudert.
- E-MRS Spring Meeting, 2013, Estrasburgo, Francia. Presentación: *Oral*. **“TiSiN thin films deposited by laser ablation”**, Iván Camps, Stephen Muhl, Enrique Camps, J. G. Quiñones-Galván, Martín Flores.
- E-MRS Spring Meeting, 2014, Lille, Francia. Presentación: *Póster*. **“Light emission from Er-doped thin films produced by pulsed laser ablation of a SIALON target”**, I. Camps, R. Serna, J.M. Ramírez, B. Garrido, M. Perálvarez, N. P. Barradas, E. Alves, L.C. Alves.
- E-MRS Spring Meeting, 2014, Lille, Francia. Presentación: *Póster*. **“Light emitting TiO<sub>2</sub>: Eu thin films produced by matrix assisted pulsed laser evaporation from colloidal sols”**, I. Camps, L. Duta, C. Nita, E. György, M. Borlaf, R. Serna, C. Logofatu, M. T. Colomer, R. Moreno.
- E-MRS Spring Meeting, 2014, Lille, Francia. Presentación: *Póster*. **“TiO<sub>2</sub> and Eu doped TiO<sub>2</sub> thin films grown by matrix assisted pulsed laser evaporation from colloidal sols”**, L. Duta, C. Nita, I. Camps, R. Serna, M. Borlaf, M. T. Colomer, R. Moreno, A. Pérez del Pino, C. Logofatu, E. György.
- CLEO/Europe-EQEC, 2015, Múnich, Alemania. Presentación: *Oral*. **“Designing oxynitride nanostructured thin films to enhance europium white light emission for efficient solid state emitters”**, I. Camps, A. Mariscal, R. Serna.
- VIII International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum de la Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales, 2015, Puebla, México. Presentación: *Oral*. **“Using Pulsed Laser Deposition to Build Active Optical Metamaterials”**, R. Serna, J. Toudert, M. Jiménez de Castro, I. Camps, A. Mariscal and A. Cuadrado (Charla plenaria).
- 3rd International Workshop on Persistent and Photostimulable Phosphors DFW 2015, Arlington/Dallas, EEUU. Presentación: *Oral*. **“Rare-Earth thin film nanostructures: Versatile Luminescent Building Blocks for Nanophotonics and Lighting Applications”**, A. Mariscal, I. Camps and R. Serna.

- MRS Spring Meeting, 2015, San Francisco, California, EEUU. Presentación: *Oral*. **"Silicon- Aluminum Oxynitride Europium-Doped Thin Films for Solid State Lighting"**, Iván Camps, Antonio Mariscal, Joan Manel Ramírez, Blas Garrido, Mariano Peralvarez, J. Carreras, and Rosalía Serna.
- E-MRS Spring Meeting, 2015, Lille, Francia. Presentación: *Oral*. **"Efficient light emission of pure Europium oxide thin films prepared by Pulsed Laser Deposition"**, A. Mariscal, A. Quesada, I. Camps, J.F. Fernández, R. Serna
- E-MRS Spring Meeting, 2015, Lille, Francia. Presentación: *Póster*. **"Efficient light emission of pure Europium oxide thin films as a function of crystal field effects"**. A. Mariscal, A. Quesada, I. Camps, J.F. Fernández, R. Serna.
- 229th ECS Meeting, 2016, San Diego California, EEUU. Presentación: *Oral* **"Luminescent Rare-Earth Doped Thin Film Nanostructures As Building Blocks for Nanophotonic and Lighting Applications"** I. Camps, A. Mariscal, R. Serna.
- E-MRS Spring Meeting, 2016, Lille, Francia. Presentación: *Póster*. **"Pulsed Laser Deposition of EuO films from the reduction of a  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ceramic target"**. A. Mariscal, A. Quesada, I. Camps, J.F. Fernández, R. Serna.
- E-MRS Spring Meeting, 2016, Lille, Francia. Presentación: *Oral*. **"Evolution of the broad band white emission of Eu doped films based on SiAlON as a function of the excitation"**. I. Camps, A. Mariscal, J.M. Ramírez, O. Blázquez, L. Calvo-Barrio, B. Garrido, R. Serna.
- E-MRS Spring Meeting, 2016, Lille, Francia. Presentación: *Oral*. **"Si-Al oxynitride thin films for memristive switching applications"** O. Blázquez, J.M. Ramírez, I. Camps, J. López-Vidrier, S. Hernández, R. Serna, B. Garrido.
- SPIE Photonics West 2016, San Francisco, California, EEUU. Presentación: *Oral*. **"Light emission in the NIR and VIS from SiAlON rare-earth-doped thin films for integrated optical devices"**. Ivan Camps, Antonio Mariscal, Rosalía Serna.
- IX International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum de la Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales, 2016, Mazatlán, Sinaloa, México. Presentación: *Oral*. **"Design of oxide and oxy-nitride structures doped with rare earth for white-like emission"**, I. Camps, A. Mariscal, R. Serna.

## Publicaciones

- **Tribological characterization of TiCN coatings produced by two crossed laser ablation plasma beams**, Enrique Camps, L. Escobar-Alarcón, Iván Camps, Stephen Muhl, Martín Flores, *Applied Physics A* (2013) 110: 957– 961.
- **Tribological properties of TiSiN thin films deposited by laser ablation**, Iván Camps, Stephen Muhl, Enrique Camps, J.G. Quiñones-Galván, Martín Flores, *Surface & Coatings Technology* 255 (2014) 74–78.
- **Optical performance of thin films produced by the pulsed laser deposition of SiAlON and Er targets**, I. Camps, J.M. Ramírez, A. Mariscal, R. Serna, B. Garrido, M. Perálvarez, J. Carreras, N.P. Barradas, L.C. Alves, E. Alves, *Applied Surface Science* **336** (2015) 274–277.
- **Tuning  $\text{Eu}^{3+}$  emission in europium sesquioxide films by changing the crystalline phase**, A. Mariscal, A. Quesada, I. Camps, F.J. Palomares, J.F. Fernández, R. Serna, *Applied Surface Science* **374** (2016) 71-76.
- **Preparation and broadband white emission of Eu-doped thin films based on SiAlON**, I. Camps, A. Mariscal, R. Serna, *Journal of Luminescence* (2016) (doi: 10.1016/j.jlumin.2016.10.040).
- **Unveiling the Far Infrared-to-Ultraviolet Optical Properties of Bismuth for Applications in Plasmonics and Nanophotonics**, J. Toudert, R. Serna, I. Camps, J. Wojcik, P. Mascher, E. Rebollar, T. A. Ezquerro, *J. Phys. Chem. C*, (2017) (DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b10331).
- **Visible and infrared  $\text{Er}^{3+}$  light emission through the  $\text{TiO}_2$  nanocrystals phase transformations: from anatase to pyrochlore**, I. Camps, M. Borlaf, J. Toudert, A. de Andrés, M. T. Colomer, R. Moreno and R. Serna, Enviado para publicación: *Journal of Physical Chemistry C*, American Chemical Society, (2017).
- **Structure-property relationships for Eu doped  $\text{TiO}_2$  thin films grown by laser assisted technique from colloidal sols**, I. Camps, M. Borlaf, M. T. Colomer, R. Moreno, L. Duta, C. Nita, A. Perez del Pino, C. Logofatu, R. Serna, E. György, Enviado para publicación: *Royal Society of Chemistry Advances* (2017).
- **Tunable white-light-like broadband  $\text{Eu}^{2+}$  emission of doped SiAlON thin films**. Ivan Camps, Antonio Mariscal, Rosalía Serna. Enviado para publicación: *Journal of Luminescence* (2017)